



**Universidad Nacional Autónoma de México**

Facultad de Ciencias

LA VISCOSIDAD CORTANTE EN FLUIDOS DENSOS.  
CONFRONTACION ENTRE LA TEORIA REVISADA EN  
ENSKOG Y ESTADOS CORRESPONDIENTES.

**T E S I S**

Que para obtener el título de:

**F I S I C O**

P r e s e n t a :

**JORGE OROZCO VELAZCO**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE

CAPITULO 1. Introducción	1
CAPITULO 2. Relaciones empíricas para el cálculo de la viscosidad cortante	5
A) Definición de la viscosidad cortante	5
B) Relaciones para la viscosidad cortante	6
1) Fluido puro, bajas densidades	6
2) Mezclas, bajas densidades	7
3) Fluido puro, altas densidades	7
4) Mezclas, altas densidades	8
CAPITULO 3. Teoría cinética de fluidos	11
A) Ecuación de Boltzmann	11
1) Derivación clásica. Fluido puro. Gas monoatómico	11
2) Mezclas	17
3) Propiedades de la ecuación de Boltzmann	17
a) Invariantes colisionales y ecuaciones de conservación	17
b) Teorema H	20
4) Solución de la ecuación de Boltzmann	22
a) Método de Chapman-Enskog	22
B) Ecuación de Enskog	28
1) Fluido puro. Esferas duras	28
2) Mezclas	31

CAPITULO 4. Teoría de estados correspondientes	34
A) Antecedentes	34
B) Postulados y derivación	35
C) Tratamiento empírico de las desviaciones	39
1) Factor acéntrico	39
2) Factores de forma	39
D) Teoría de solución conforme	41
E) Viscosidad de mezclas	42
1) Fundamentos	42
2) Procedimiento de cálculo	44
3) Ecuaciones	45
4) Corrección de Enskog	51
CAPITULO 5. Resultados y discusión	53
A) Teoría cinética vs. estados correspondientes	54
B) Corrección de Enskog	55
CAPITULO 6. Conclusiones	64
APENDICE: Diametros modelados	66
BIBLIOGRAFIA	68

## CAPITULO UNO

### INTRODUCCIÓN

El coeficiente de viscosidad cortante es uno de los coeficientes de transporte más utilizados en la ingeniería y el conocimiento de valores confiables para dicho parámetro es de gran utilidad. Por otra parte, es bien conocido que este coeficiente está relacionado con algunas propiedades de las moléculas de los flúidos, cuestión que se analizará en este trabajo.

Para la evaluación del coeficiente de viscosidad cortante existen dos métodos: el de la teoría cinética y el de la teoría de estados correspondientes. Dentro de la teoría cinética existen dos enfoques : el de flúidos diluidos y el de los flúidos densos. El primero de los enfoques es descrito por la ecuación de Boltzmann, y el segundo por la ecuación de Enskog. De este par de ecuaciones pueden obtenerse las ecuaciones de conservación de la hidrodinámica y a partir de estas ecuaciones pueden encontrarse las expresiones de los coeficientes de transporte, entre ellos el de la viscosidad cortante.

Las expresiones para los coeficientes de transporte dependen del potencial intermolecular de las partículas del flúido. Por ventajas de tipo técnico es usual que las interacciones intermoleculares se modelen por el potencial de Lennard-Jones. Por otra parte, para flúidos densos, las características principales

del fluido dependen principalmente de la parte repulsiva del potencial intermolecular. A partir de esto, se ha propuesto utilizar un potencial de esfera dura efectivo para evaluar la viscosidad cortante con teorías de esferas duras como la de Enskog. Con esta propuesta, el problema que surge es el de la elección del diámetro de la esfera dura a partir de nuestro potencial modelo. Una opción para el diámetro que ha mostrado dar buenos resultados y que se discute adelante, es la de partir del parámetro  $\sigma$  del potencial de Lennard-Jones y asignar un diámetro efectivo dependiente del estado termodinámico del sistema. Esta es la primera opción a considerar.

La otra teoría está basada en el principio de estados correspondientes. En esta teoría, la viscosidad de un fluido es igualada, salvo factores, a la de un fluido de referencia, en el estado termodinámico correspondiente. Para este fluido de referencia se necesita conocer, además de una ecuación para la viscosidad, una ecuación de estado. Debido a la información que manejan ambas teorías, cinética y de estados correspondientes, se espera que este último modelo proporcione mejores resultados. Esto es cierto, como lo mostraremos, para mezclas donde los componentes no son esféricos y tienen muchos grados de libertad internos. Sin embargo, para mezclas con componentes esféricos y con pocos grados de libertad internos, los errores de ambas teorías no son muy diferentes entre sí, cuando se les comparan con los valores experimentales.

Existe además una corrección, corrección de Enskog, al modelo de la teoría de estados correspondientes. Dicha corrección hace uso de la teoría cinética. Esta es propuesta para mejorar los

valores de la viscosidad por diferencias en masa y tamaño de los componentes de la mezcla. Para esta corrección existe un modelo propuesto por J. F. Ely, que como veremos no da buenos resultados.

El trabajo que se realizó fue, en primer lugar, el de comparar los valores de la viscosidad cortante dados por la teoría cinética con los diámetros efectivos y los de la teoría de estados correspondientes. La segunda parte de este trabajo consistió en estudiar los alcances de la aplicación de los diámetros efectivos en la corrección de Enskog y comparar a estos con los del modelo de Ely.

Para la comparación de los resultados obtenidos de los modelos anteriores, se tomará como referencia una relación empírica; dicha relación es el resultado de un ajuste a datos de la viscosidad obtenidos experimentalmente. La relación usada en este estudio fue la propuesta por Dean y Sibel. Esta y otras relaciones empíricas se proporcionan en el capítulo 2. En el capítulo 3 se hace un breve estudio de la ecuación de Boltzmann y de la de Enskog. Para la primera ecuación se proporciona un bosquejo de su derivación clásica. Se deduce el teorema H y se proporcionan las ecuaciones de conservación que de ella resultan. Por último, se esboza el método de solución de Chapman-Enskog, deduciéndose la expresión para el coeficiente de viscosidad cortante. Para flúidos densos se exponen las modificaciones que deben de hacerse a la ecuación de Boltzmann para poder dar la expresión para la ecuación de Enskog. Además se menciona la generalización de la ecuación de Enskog a mezclas, los problemas que aparecen en esta generalización, así como las soluciones a estos problemas. Por último se da la expresión para la viscosidad

obtenida a partir de la ecuación de Enskog.

Para poder entender el modelo de la viscosidad cortante obtenido de la teoría de estados correspondientes, se hace una presentación de esta teoría. Posteriormente, se explica el porqué algunos fluidos no cumplen con esta teoría y como puede generalizarse la teoría de estados correspondientes para integrar a dichos fluidos. Además se presenta la manera en que la teoría de estados correspondientes puede ser aplicada a mezclas. Con lo anterior, se presentan el modelo para evaluar la viscosidad cortante, junto con la corrección de Enskog. Esto se describe en el capítulo 4. En el capítulo 5 se proporcionan los resultados que se obtuvieron así como su descripción cuando se aplicaron ambas teorías, cinética y estados correspondientes. También se describen los resultados de los modelos para la corrección de Enskog. El propuesto por Ely y nuestra proposición de aplicar diámetros efectivos.

Por último, en el capítulo 6 se presenta un resumen a manera de conclusión de este trabajo.



## CAPITULO DOS

### RELACIONES EMPIRICAS PARA EL CÁLCULO DE LA VISCOSIDAD CORTANTE

La dificultad de obtener la viscosidad cortante de una sustancia o mezcla en todos los estados termodinámicos ha sido parcialmente resuelta en las áreas donde esta información es importante, realizando ajustes empíricos de los datos experimentales. Aquí se presenta un resumen de este tipo de ajustes.

#### A) Definición de la viscosidad cortante.

Cuando se aplica un esfuerzo tangencial a una porción de un fluido este se mueve y al mismo tiempo aparece un gradiente de velocidades. Este gradiente es perpendicular al esfuerzo aplicado. Su valor máximo se encuentra en la región donde se aplica el esfuerzo. Entences, se define [38] a la viscosidad cortante como la razón del esfuerzo aplicado al gradiente de velocidades que aparece.

De lo anterior podemos decir que la viscosidad es una medida de la fricción interna del fluido. Esta fricción tiende a oponerse a cualquier cambio dinámico en el movimiento del fluido.

Por como es definida, la viscosidad tiene dimensiones de

$$(\text{fuerza})(\text{tiempo})/(\text{longitud})^2 = (\text{masa})/[(\text{longitud})(\text{tiempo})] ;$$

esta unidad corresponde en el sistema cgs al poise.

B) Relaciones para la viscosidad.

Cabe aclarar que todas las relaciones que a continuación se presentan solo son aplicables a flúidos no polares; para otro tipo de flúidos es necesario derivar otras relaciones [38].

1) Flúido puro, bajas densidades.

Para un flúido de esferas duras, en el régimen diluido, la teoría cinética da la siguiente expresión para la viscosidad cortante,  $\eta$ ,

$$\eta = 26.29 \frac{\sqrt{MT}}{a^2 \Omega^{(2,2)}}$$

donde M es el peso molecular, T es la temperatura, a es el diámetro de la esfera dura en angstroms y  $\Omega^{(2,2)}$  es una de las integrales de colisión [19]. La viscosidad tiene entonces las dimensiones de micropoises ( $\mu P$ ).

Para el cálculo de  $\Omega^{(1,s)}$  cuando el potencial intermolecular es el de un Lennard-Jones,

$$\psi(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

siendo  $\epsilon$  la profundidad del potencial y  $\sigma$  el valor para el cual  $\psi(\sigma) = 0$ , se tiene la siguiente expresión general para las integrales de colisión [33]

$$\Omega^{(1,s)*} = \frac{A}{T^{*D}} + \frac{C}{\exp(CT^{*})} + \frac{E}{\exp(FT^{*})} + \frac{G}{\exp(HT^{*})} + RT^{*B} \text{sen}(ST^{*W}-P),$$

con  $T^* = kT/\epsilon$ , siendo k la constante de Boltzmann. Neufeld *et al.* [33] realizando un ajuste de mínimos cuadrados de los cálculos obtenidos por computadora, dan los siguientes coeficientes para  $\Omega^{(2,2)}$

A = 1.16145,      B = 0.14847,      C = 0.52487,      D = 0.77320,  
 E = 2.16178,      F = 2.43787,      G = 0,      H = 0,  
 R = -6.435E4,      S = 18.0323,      W = -0.7683,      P = 7.27371

Al evaluar la viscosidad utilizando esta relación, el error promedio que se tiene, cuando no se considera el último término en la expresión general de  $\eta^{(1,2)*}$ , es de 0.064% siempre que  $0.3 \leq T \leq 100$ . Para los cálculos de la viscosidad que se necesitaron calcular solo se consideraron los primeros tres términos.

### 2) Mezclas, bajas densidades.

Cuando se extiende al caso de mezclas, la viscosidad está en función de los valores característicos de los componentes de la misma. La forma que ésta presenta es [38]

$$\eta_m = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \eta_i}{\sum_{j=1}^n z_j \phi_{ij}}$$

donde  $x_i$  es la fracción mol del i-ésimo componente,  $\eta_i$  es la viscosidad del i-ésimo componente y  $\phi_{ij}$  es un parámetro de ajuste. La expresión para  $\phi_{ij}$  que da mejores resultados, es la dada por Wilke [45]. Esta es

$$\phi_{ij} = \frac{[1 + (C \eta_i / \eta_j)^{1/2} (M_j / M_i)^{1/4}]^2}{[8C1 + M_i / M_j]^{1/2}}$$

y  $\phi_{ji} = \eta_j M_i \phi_{ij} / (C \eta_i M_j)$ ,  $M_i$  es el peso molecular del i-ésimo componente. El error promedio es menor del 1% cuando esta relación se aplica para calcular  $\eta_m$ .

### 3) Fluido puro, altas densidades.

Por argumentos relacionados con la teoría de estados

correspondientes, se encuentra que es conveniente obtener relaciones para la viscosidad en forma residual [38]. Esta relación tiene la forma siguiente

$$(\eta - \eta^0)\xi,$$

donde  $\eta^0$  es la viscosidad para densidades bajas, la cual debe de estar en  $\mu\text{poise}$  ( $\mu\text{P}$ ), y  $\xi = T_c^{1/6} / M^{1/2} P_c^{2/3}$ . En esta igualdad,  $T_c$  y  $P_c$  son la temperatura y presión crítica, y  $M$  es el peso molecular del componente del fluido. Jossi, Stiel y Thodos [22] proponen la siguiente relación para este caso

$$[(\eta - \eta^0)\xi + 1]^{1/4} = a + \delta\rho_r + c\rho_r^2 + d\rho_r^3 + e\rho_r^4,$$

con

$$a = 1.0230, \quad \delta = 0.23364, \quad c = 0.58533,$$

$$d = -0.40758, \quad e = 0.093324,$$

en la cual  $\rho_r = \rho/\rho_c$ . Aquí,  $\rho$  es la densidad del fluido y  $\rho_c$  es la densidad crítica del mismo. El valor de  $\eta$  así obtenido tiene aproximadamente un error de 10% con respecto al valor experimental [38] cuando  $0.1 \leq \rho_r \leq 3$ .

#### 4) Mezclas, altas densidades.

Como en el caso de monocomponente, el ajuste de curvas a datos experimentales es más sencillo cuando se tiene la viscosidad en forma reducida. En este caso la mejor relación propuesta es la dada por Dean y Stiel [9]. Esta se expresa por

$$(\eta_m - \eta_m^0)\xi_m = 1.08 \left[ \exp(-1.439\rho_{r_m}) - \exp(-1.111\rho_{r_m}^{1.850}) \right],$$

en la cual

$\eta_m$  es la viscosidad de la mezcla a altas densidades,  $\mu\text{P}$ ,

$\eta_m^0$  es la viscosidad de la mezcla a bajas densidades,  $\mu\text{P}$ ,

$\rho_{r_m}$  es la densidad pseudoreducida de la mezcla,  $\rho_m/\rho_{c_m}$ .

$\rho_m$  es la densidad de la mezcla, g-mol/cm<sup>3</sup>,

$\rho_{c_m}$  es la densidad pseudocrítica de la mezcla, g-mol/cm<sup>3</sup>,

$$\rho_{c_m} = P_{c_m} / Z_{c_m} RT_{c_m}$$

$$\xi_m = T_{c_m}^{1/3} / M_m^{1/2} P_{c_m}^{2/3},$$

donde

$T_{c_m} = \sum_i x_i T_{c_i}$ , temperatura pseudocrítica de la mezcla, °K.

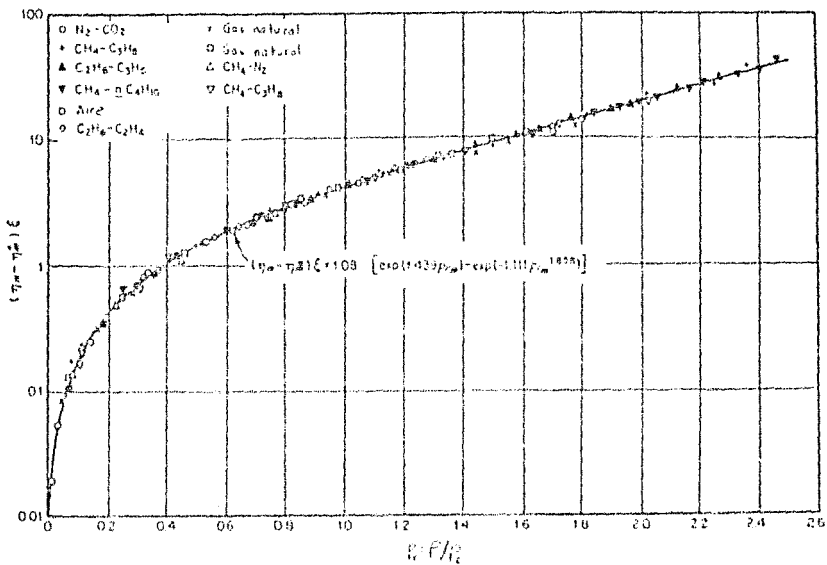
$Z_{c_m} = \sum_i x_i Z_{c_i}$ , compresibilidad pseudocrítica de la mezcla,

$V_{c_m} = \sum_i x_i V_{c_i}$ , volumen pseudocrítico de la mezcla, cm<sup>3</sup>/g-mol.

$P_{c_m} = Z_{c_m} RT_{c_m} / V_{c_m}$ , presión pseudocrítica de la mezcla, atmósferas.

Para estas ecuaciones,  $x_i$  es la fracción mol del i-ésimo componente,  $R$  es la constante de los gases y  $T_{c_i}$ ,  $Z_{c_i}$  y  $V_{c_i}$  son los valores de la temperatura, la compresibilidad y el volumen en el punto crítico para el i-ésimo componente.

Esta ecuación es satisfactoria para densidades reducidas menores de 2, en la cual el error promedio es de 3.7%. Los mejores resultados son obtenidos para hidrocarburos y gases nobles [38]. La gráfica de esta relación se muestra en la siguiente página.



Relación de Dean/Stiel para  $(\eta - \eta^0)\xi$  para diversas mezclas de gases no polares (Tomada de la referencia 38)

## CAPÍTULO TRES

### TEORÍA CINÉTICA DE FLUIDOS

La teoría cinética pretende explicar las propiedades fuera de equilibrio de los fluidos, en términos de las propiedades microscópicas de las partículas que constituyen a dichos fluidos, así como de las fuerzas entre ellas. Uno de los propósitos de esta teoría es la de dar una explicación al hecho de que una amplia variedad de gases fluyen según la ecuación hidrodinámica de Navier-Stokes. Así mismo, el de dar expresiones para los coeficientes de transporte que aparecen en dicha ecuación.

La teoría cinética tiene sus inicios con los trabajos de D. Bernoulli, Clausius y Maxwell [3]. Sin embargo, el avance más importante fue hecho por Boltzmann. Él, en 1872, derivó una ecuación para la razón de cambio de la función de distribución de una partícula, en un gas diluido fuera de equilibrio [10].

El primer intento de generalizar la ecuación de Boltzmann a altas densidades, fué hecho por Enskog en 1922. Estas dos ecuaciones son las que a continuación se describen.

#### A) Ecuación de Boltzmann

##### 1) Derivación clásica. Fluido puro. Gas monoatómico.

Nuestra primera suposición al hacer la derivación de la ecuación de Boltzmann, es que el fluido se encuentra en un régimen

diluido. Para este régimen, el volumen de cada partícula es mucho menor que el volumen libre medio por partícula  $v (=V/N$ , donde  $V$  es el volumen total y  $N$  es el número de partículas en dicho volumen). Entonces debe cumplirse que

$$d^3 \ll v, \quad \text{ó} \quad n_0 d^3 \ll 1,$$

donde  $n_0 (=1/v)$  es la densidad numérica del fluido y  $d$  es alguna longitud característica de las partículas del fluido. Además, consideraremos que el potencial intermolecular es de alcance finito [10,17].

Como indicamos anteriormente, la ecuación de Boltzmann describe el desarrollo en el tiempo de la función de distribución de una partícula,  $f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t)$ . Esta se define de tal manera que [23]

$$f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) d\vec{r}_1 d\vec{v}_1,$$

es el número promedio de partículas que se encuentran, al tiempo  $t$ , dentro de un elemento de volumen  $d\vec{r}_1$  alrededor del punto  $\vec{r}_1$  y tienen una velocidad entre  $\vec{v}_1$  y  $\vec{v}_1 + d\vec{v}_1$ . Debe hacerse notar que el elemento de volumen  $d\vec{r}_1 d\vec{v}_1$  debe ser tomado de tal manera que las propiedades macroscópicas del fluido no varíen apreciablemente en este elemento, pero que también sea capaz de contener un gran número de partículas, sobre el cual tenga sentido realizar un promedio estadístico.

El principal motivo de describir el comportamiento en el tiempo de  $f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t)$ , es debido al hecho de que las propiedades macroscópicas de un fluido pueden ser calculadas a partir de ella [39].

Como lo que nos interesa son las propiedades de bulbo del fluido, no se tomarán en cuenta los efectos que aparezcan debido a



las paredes del recipiente. En la referencia [10] se discute este problema.

Consideremos un gas sujeto a una fuerza externa  $m\vec{F}$ , siendo  $m$  la masa de las partículas, consideradas, y  $\vec{F}$  es la fuerza por unidad de masa. Esta fuerza puede ser función de la posición y del tiempo, no así de la velocidad [13]. Cuando ha transcurrido un tiempo  $\Delta t$ , la velocidad de cualquier partícula que no haya chocado con alguna otra cambia de  $\vec{v}_1$  a  $\vec{v}_1 + \vec{F}\Delta t$  y su posición cambia de  $\vec{r}_1$  a  $\vec{r}_1 + \vec{v}_1\Delta t$ . Si en un principio había  $f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) d\vec{r}_1 d\vec{v}_1$  partículas, después de un intervalo  $\Delta t$ , las mismas partículas ocuparán el volumen  $d\vec{r}_1 d\vec{v}_1$  alrededor del punto  $(\vec{r}_1 + \vec{v}_1\Delta t, \vec{v}_1 + \vec{F}\Delta t)$ . Estas serán ahora

$$f(\vec{r}_1 + \vec{v}_1\Delta t, \vec{v}_1 + \vec{F}\Delta t, t + \Delta t) d\vec{r}_1 d\vec{v}_1$$

Sin embargo, el número de partículas en el segundo caso no será en general el mismo que en el primero. Esto es debido a los choques que existen entre partículas. Estos choques hacen que algunas de nuestras partículas originales cambien su trayectoria, saliendo de nuestra región de interés. Por el mismo motivo, nuevas partículas alcanzarán la región considerada. Este cambio debe ser proporcional a  $d\vec{r}_1 d\vec{v}_1 \Delta t$  [13] y lo representaremos por  $(\partial f / \partial t)_{col}$ , de aquí

$$(f(\vec{r}_1 + \vec{v}_1\Delta t, \vec{v}_1 + \vec{F}\Delta t, t + \Delta t) - f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t)) d\vec{r}_1 d\vec{v}_1 = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} d\vec{r}_1 d\vec{v}_1 \Delta t$$

Dividiendo por  $\Delta t$  y haciéndolo tender a cero, obtenemos

$$Df = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col}$$

$$\text{donde } Df \equiv \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} f + \vec{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_1} f$$

Como primer postulado, consideraremos que el término  $(\partial f / \partial t)_{\text{col}}$  puede escribirse como [39]

$$(\partial f / \partial t)_{\text{col}} d\vec{r}_1 d\vec{v}_1 \Delta t = (\Gamma_+ - \Gamma_-) d\vec{r}_1 d\vec{v}_1 \Delta t,$$

donde  $\Gamma_+$   $d\vec{r}_1 d\vec{v}_1 \Delta t$  representa el número esperado de colisiones que ocurren durante el intervalo  $\Delta t$ , en el cual una partícula que se encuentra en los intervalos  $(\vec{r}_1, \vec{r}_1 + d\vec{r}_1)$  y  $(\vec{v}_1, \vec{v}_1 + d\vec{v}_1)$  cambia su velocidad a cualquier otra  $\vec{v}_2$ ; y  $\Gamma_- d\vec{r}_1 d\vec{v}_1 \Delta t$  representa el número de choques donde la velocidad final de la partícula está entre  $\vec{v}_1$  y  $\vec{v}_1 + d\vec{v}_1$ .

Para la evaluación de estos dos términos, es necesario conocer la mecánica de las colisiones. Debido al régimen que se estudia, el diluido, solo aquellas en las que intervienen dos partículas nos interesan. Ya que colisiones donde intervengan más partículas son muy improbables y por lo tanto poco importantes.

Por otro lado, consideraremos que las partículas interactúan a través de un potencial esféricamente simétrico, y en consecuencia, las fuerzas entre ellas serán de tipo central. Supondremos adicionalmente, que no existen fuerzas exteriores. Las masas de las partículas que chocan son  $m_1$  y  $m_2$ , éstas se acercan una a la otra con velocidades  $\vec{v}_1$  y  $\vec{v}_2$ , y se alejan, después del choque, con velocidades  $\vec{v}'_1$  y  $\vec{v}'_2$ .

Para facilitar la descripción, elegimos a la primera partícula como nuestro origen. Así, las velocidades relativas son  $\vec{g} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$ , antes del choque, y  $\vec{g}' = \vec{v}'_2 - \vec{v}'_1$ , después del choque. De las ecuaciones de conservación (energía y momento) es posible demostrar [13] que  $|\vec{g}| = |\vec{g}'|$ . De esto se concluye que la trayectoria de la partícula 2 después de la colisión se encontrará

especificada al indicar los valores de  $\vec{g}$  y de los ángulos  $\chi$  y  $\epsilon$ , los que se ilustran en la figura 1. Sin embargo, en el gas, lo que se tiene es un flujo de partículas del tipo 2 con velocidad  $\vec{g}$ . De estas, consideraremos solo, aquellas que tengan un parámetro de impacto entre  $b$  y  $b + db$ , y cuyo ángulo azimutal se encuentre entre  $\epsilon$  y  $\epsilon + d\epsilon$ . Las partículas que pueden chocar con la partícula 1 en el tiempo  $\Delta t$  (el cual debe ser mayor al tiempo de duración de una colisión) se encuentran en un cilindro (llamado cilindro de colisión). La base de este cilindro es  $bdbd\epsilon$  y su generatriz es  $\vec{g}\Delta t$ , de tal manera que su volumen total es  $gbdbd\epsilon\Delta t$ .

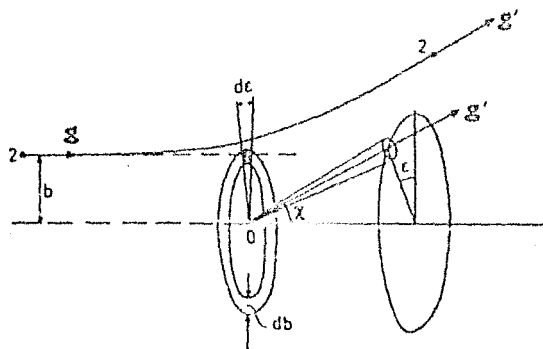


Figura 1. Geometría de una colisión binaria. La partícula que colisiona tiene una velocidad inicial  $\vec{g}$  y su velocidad final es  $\vec{g}'$ . El ángulo  $\chi$  es el ángulo de dispersión y  $\epsilon$  es el ángulo azimutal,  $b$  es el parámetro de impacto.

El número total de partículas que intervienen en las colisiones fue calculado por primera vez por Boltzmann haciendo una suposición [39], la cual es conocida como la suposición del caos molecular (Stosszahlansatz), en la cual se considera que el

numero de pares de partículas en el elemento  $d\vec{r}_1$  con velocidades en los intervalos  $(\vec{v}_1, \vec{v}_1 + d\vec{v}_1)$  y  $(\vec{v}_2, \vec{v}_2 + d\vec{v}_2)$  y que son capaces de participar en una colisión está dada por

$$f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) d\vec{r}_1 d\vec{v}_1 f(\vec{r}_1, \vec{v}_2, t) d\vec{r}_1 d\vec{v}_2 .$$

Con esta suposición, el número de pares que se encuentran dentro del cilindro de colisión está dada por [13]

$$f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}_1, \vec{v}_2, t) g b d b d e d \vec{v}_1 d \vec{v}_2 d \vec{r}_1 \Delta t .$$

Esta consideración no involucra la correlación entre las diversas partículas. De aquí que no es de esperarse que esta fórmula sea válida para líquidos o gases densos, donde existe una fuerte correlación espacial. La hipótesis de caos molecular es la responsable de la introducción de la irreversibilidad de la ecuación de movimiento [13].

De lo anterior, el número de partículas que salen de nuestra región de interés debido a las colisiones es calculado al integrar sobre todas las posibilidades de  $\vec{v}_2$ ,  $b$  y  $e$ . Así

$$\Gamma_- = \int d\vec{v}_2 \int d\epsilon \int db \quad g b f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}_1, \vec{v}_2, t) .$$

Para las partículas ganadas por colisión, se tiene que considerar otro proceso, conocido como colisión de restitución. En él, la partícula a colisionar tiene velocidad inicial  $\vec{g}'$  y su velocidad final deberá ser  $\vec{g}$ . Después de diversos pasos similares a los de la evaluación de  $\Gamma_-$ , encontramos

$$\Gamma_+ = \int d\vec{v}_2 \int d\epsilon \int db \quad g b f(\vec{r}_1, \vec{v}_1', t) f(\vec{r}_1, \vec{v}_2', t) .$$

Al combinar los resultados anteriores, obtenemos la ecuación de Boltzmann,

$$Df = \int d\vec{v}_2 \int d\epsilon \int db \quad g b (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) .$$

donde

$$f_1 = f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t), \quad f_2 = f(\vec{r}_1, \vec{v}_2, t) \quad ,$$

$$f'_1 = f(\vec{r}'_1, \vec{v}'_1, t), \quad f'_2 = f(\vec{r}'_1, \vec{v}'_2, t) \quad .$$

Una forma alternativa de escribir la ecuación de Boltzmann es la siguiente

$$Df = J(f_1, f_2) \quad .$$

donde el término de la derecha es conocido como el operador de colisión.

### 2) Mezclas.

La extensión de la ecuación de Boltzmann a mezclas fluidas es sencilla. Para ésta extensión se pide que el potencial intermolecular sea aditivo por pares. Para simplificar las cosas, denotamos a la función de distribución de las partículas de la especie  $i$  como  $f_i(\vec{r}_i, \vec{v}_i, t)$ , entonces  $J_{ij}(f_i, f_j)$  es el operador de colisión para las partículas de la especies  $i$  y  $j$ . Si  $\vec{F}_i$  es la fuerza externa que actúa sobre las partículas de la especie  $i$ , tenemos entonces para esta especie

$$(\partial f_i / \partial t) + \vec{v}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} f_i + \vec{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_i} f_i = \sum_{j=1}^k J_{ij}(f_i, f_j) \quad .$$

donde  $k$  es el número total de componentes de la mezcla.

### 3) Propiedades generales de la ecuación de Boltzmann.

#### a) Invariantes colisionales y ecuaciones de conservación.

La ecuación de Boltzmann es una ecuación integro-diferencial cuya solución general no es conocida. Sin embargo, pueden establecerse algunas propiedades generales e importantes del término de colisión. Esto nos permite delinear algunas

características notables de su solución.

La ecuación de Boltzmann para el  $i$ -ésimo componente de la mezcla, puede escribirse como

$$Df_i = \sum_j J_{ij}(f_i, f_j) \quad ,$$

donde  $Df_i = (\partial f_i / \partial t) + \vec{v}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} f_i + \vec{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_i} f_i$ . Sea  $\Phi$  una propiedad de la mezcla la cual solo depende de  $\vec{v}$ ,  $\Phi = \Phi(\vec{v})$ , su razón de cambio debido a colisiones se define como [13]

$$\left( \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)_{\text{col}} = \frac{1}{n} \sum_i n_i \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial t} \right)_{\text{col}}$$

donde  $\Phi_i$  es la misma propiedad que  $\Phi$ , solo que para el  $i$ -ésimo componente, y su razón de cambio es [13]

$$\left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial t} \right)_{\text{col}} = \frac{1}{n_i} \sum_j \int d\vec{v}_j \Phi_i J_{ij}(f_i, f_j)$$

Para este par de ecuaciones  $n_i$  es la densidad numérica del  $i$ -ésimo componente y  $n = \sum_i n_i$ . La primera de estas ecuaciones puede escribirse después de algunos pasos algebraicos [13], como

$$\left( \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)_{\text{col}} = \frac{1}{4n} \sum_i \sum_j \int d\vec{v}_i \int d\vec{v}_j \int d\vec{c} \int d\vec{b} g b c (\Phi_i + \Phi_j - \Phi'_i - \Phi'_j) (f'_i f'_j - f_i f_j) \quad ,$$

donde  $\Phi'_i$  son las cantidades correspondientes después de la colisión.

Si ahora multiplicamos a la ecuación de Boltzmann por  $\Phi_i$  e integramos sobre  $\vec{v}_i$ , obtenemos

$$\int d\vec{v}_i \Phi_i Df_i = n_i \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial t} \right)_{\text{col}}$$

la que puede ser transformada, al integrar por partes, en

$$\frac{\partial \langle n \langle \Phi_i \rangle \rangle}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \langle n_i \langle \vec{v}_i \Phi_i \rangle \rangle + n_i \left\{ \vec{F}_i \cdot \left\langle \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \Phi_i \right\rangle + \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial t} \right)_{\text{col}} \right\}$$

donde los paréntesis angulados denotan el promedio de la cantidad correspondiente. Para este promedio se toma la función de distribución de una partícula como la función de distribución de probabilidades.

Al sumar sobre todas las componentes encontramos el cambio neto en  $\bar{\Phi}$ , el cual se expresa como

$$\frac{\partial \langle n \langle \bar{\Phi} \rangle \rangle}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot (n \langle \vec{v} \bar{\Phi} \rangle) + n \left\{ \bar{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \bar{\Phi} + \left( \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial t} \right)_{col} \right\} .$$

De interés especial es el caso en el que se tiene que

$$\bar{\Phi}_i + \bar{\Phi}_j = \bar{\Phi}'_i + \bar{\Phi}'_j ,$$

ó, de manera equivalente

$$\left( \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial t} \right)_{col} = 0 .$$

Esto nos indica que la propiedad  $\bar{\Phi}$  se conserva en colisiones. A dichas propiedades se les conoce como invariantes colisionales. Es posible demostrar que solo existen 5 invariantes colisionales linealmente independientes para partículas sin grados de libertad internos [17]. Estos son

$$\bar{\Phi}_1 = m, \quad \bar{\Phi}_2 = m v_x, \quad \bar{\Phi}_3 = m v_y, \quad \bar{\Phi}_4 = m v_z, \quad \bar{\Phi}_5 = \frac{1}{2} m v^2 .$$

Cualquier combinación lineal de ellos también es un invariante colisional. Cuando estos invariantes son substituidos en la ecuación de cambio de la propiedad  $\bar{\Phi}$  se obtienen las ecuaciones de conservación de la hidrodinámica,

$$\bar{\Phi} = m, \quad \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \vec{v} ,$$

$$\bar{\Phi} = m \vec{v}, \quad \rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \sum_i \rho_i \bar{F}_i - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \mathbb{P} ,$$

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{2} m v^2, \quad \rho \frac{du}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \vec{q} - \mathbb{P} : \frac{\partial}{\partial r} \vec{v} + \sum_i \rho_i \bar{F}_i \cdot \vec{v}_i .$$

en donde

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} ,$$

$$\rho \vec{v} = \sum_i m_i \int d\vec{v}_i \vec{v}_i f_i , \quad \text{velocidad del fluido,}$$

$$\vec{V}_i = \langle \vec{v}_i \rangle - \vec{v} , \quad \text{velocidad de difusion de la especie } i ,$$

$$\vec{U}_i = \vec{v}_i - \vec{v} , \quad \text{velocidad peculiar de la partícula } i ,$$

$$P = \sum_i m_i \int d\vec{v}_i \vec{U}_i \vec{U}_i f_i , \quad \text{tensor de esfuerzos,}$$

$$\vec{q} = \sum_i \frac{1}{2} m_i \int d\vec{v}_i \vec{U}_i^2 \vec{U}_i f_i , \quad \text{flujo de calor.}$$

b) Teorema H.

Junto con las ecuaciones de conservación macroscópicas, podemos derivar otra propiedad importante de la ecuación de Boltzmann. Esta es una relación cuantitativa que confirma que los procesos irreversibles en el tiempo evolucionan hacia el equilibrio. Este resultado es conocido como teorema H.

Para ello consideraremos una mezcla en la cual las funciones de distribución de cada componente son independientes de la posición. Adicionalmente supondremos que no existen fuerzas externas que actúen sobre las partículas. Bajo estas consideraciones la ecuación de Boltzmann para mezclas es entonces reducida, y para la especie  $i$  tenemos

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = \sum_j \int d\vec{v}_j \int d\epsilon \int d\delta \, g\delta (f_j' f_j' - f_i f_j) .$$

Se define a continuación una funcional, de la forma [10,13]



$$H(t) = \sum_i \int d\vec{v}_i f_i \ln f_i .$$

Derivando esta ecuación con respecto a  $t$  y sustituyendo  $\frac{\partial f_i}{\partial t}$ , es posible reescribirla como

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \sum_i \sum_j \int d\vec{v}_i \int d\vec{v}_j \int ds \int db g b (f_i' f_j' - f_i f_j) \ln \frac{f_i' f_j'}{f_i f_j} .$$

Del Algebra se conoce que la cantidad  $(x-y)\ln(x/y)$  es positiva, excepto para  $x=y$ , donde se anula. Así

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 ,$$

lo cual nos indica que la funcional  $H$  es no-creciente en el tiempo.

Cuando  $t \rightarrow \infty$ ,  $H$  tiende a un límite finito que corresponde al estado en el cual  $(dH/dt) = 0$ . En este estado ha de tenerse

$$\ln f_i + \ln f_j = \ln f_i' + \ln f_j' ,$$

es decir,  $\ln f_i$  es un invariante colisional. Por este motivo,  $\ln f_i$  debe ser una combinación lineal de los invariantes colisionales anteriormente mencionados. La forma final de  $f_i$  es [13]

$$f_i(\vec{v}_i) = n_i (m_i / 2\pi kT)^{3/2} \exp(-m_i U_i^2 / 2kT) ,$$

la cuál es la función de distribución de velocidades de Maxwell en el equilibrio termodinámico. En ella se definen adicionalmente los siguientes parámetros

$$n_i = \int d\vec{v}_i f_i ,$$

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{n} \sum_i \int d\vec{v}_i \left[ \frac{1}{2} m_i U_i^2 f_i \right] ,$$

siendo  $m_i$  la masa de las partículas de la especie  $i$ .

#### 4) Solución de la ecuación de Boltzmann.

##### a) Método de Chapman-Enskog.

Como se mencionó al principio del capítulo, la ecuación de Boltzmann describe la evolución temporal de la función de distribución de una partícula en un gas diluido. Sin embargo hay que enfatizar que dicha evolución está determinada por los tiempos de relajación característicos del sistema. Estos tiempos están relacionados con tres longitudes básicas [8] del gas: el alcance efectivo de las fuerzas intermoleculares,  $r_0$ , el camino libre medio,  $l$  (longitud entre choques consecutivos), y alguna longitud macroscópica característica, como la longitud del contenedor,  $L$ . De tal manera que para gases que satisfacen la ecuación de Boltzmann estas longitudes cumplen la siguiente relación

$$r_0 \ll l \ll L.$$

Asociados a estas longitudes se tienen los tiempos  $t_c = r_0/v_a$ ,  $t_{mfp} = l/v_a$  y  $t_{macr} = L/v_a$ , que corresponden a dividir las longitudes por alguna velocidad característica,  $v_a$ . Esta velocidad es generalmente tomada como la del sonido en dicho sistema. Los tiempos satisfacen la relación

$$t_c \ll t_{mfp} \ll t_{macr}.$$

La primera de estas desigualdades expresa el hecho de que el gas se encuentra en un régimen diluido. Por lo que cada partícula se encuentra más tiempo en vuelo libre. Este vuelo es interrumpido ocasionalmente por colisiones. La segunda desigualdad,  $t_{mfp} \ll t_{macr}$ , permite describir la evolución temporal del gas hacia el equilibrio térmico en dos etapas [8]:

Ø Para tiempos menores que  $t_{mfp}$ , etapa cinética, para una adecuada

descripción de la evolución hacia el equilibrio el gas ha de ser descrito por  $f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t)$ . La función de distribución debe ser obtenida de la solución general de la ecuación de Boltzmann;

10 Para  $t \gg t_{mf}$ , etapa hidrodinámica, donde el gas, para una descripción adecuada en su evolución hacia el equilibrio, puede ser descrita por las 5 cantidades hidrodinámicas  $n(\vec{r}, t)$ ,  $\vec{U}(\vec{r}, t)$  y  $T(\vec{r}, t)$  en lugar de  $f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t)$ . Estas cantidades ya han sido definidas anteriormente.

La existencia de la etapa hidrodinámica puede entenderse de la siguiente argumentación. Para cualquier estado inicial todas las partículas habrán tenido varios choques después de un tiempo  $t \gg t_{mf}$ . Durante cada colisión las velocidades de las partículas involucradas cambian mucho debido a las intensas fuerzas intermoleculares, en consecuencia  $f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t)$  cambia muy rápidamente con el tiempo. Sin embargo  $n(\vec{r}, t)$ ,  $\vec{U}(\vec{r}, t)$  y  $T(\vec{r}, t)$  no cambian apreciablemente debido a colisiones, ya que el número de partículas, junto con su energía y momento se conservan durante colisiones.

Con lo anterior, se propuso una solución especial a la ecuación de Boltzmann. Esta proposición fue hecha por Chapman y Enskog [13]. En esta proposición, la etapa de interés es la hidrodinámica, con lo cual  $f$  está completamente determinada por las 5 cantidades hidrodinámicas mencionadas anteriormente. Así, la dependencia temporal debe ser cambiada en la siguiente forma

$$f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) \xrightarrow[t \gg t_{mf}]{} f(\vec{r}_1, \vec{v}_1 | n, \vec{U}, T)$$

Para encontrar la solución con esta forma para  $f$  hacemos un desarrollo en serie de potencias de un parámetro que se

considerará pequeño. Al sustituir este desarrollo en la ecuación de Boltzmann y al comparar ambas series, las igualdades que deben cumplirse son:

$$\sum_{j=1}^k J_{ij} \langle f_i^{(0)}, f_j^{(0)} \rangle = 0, \quad i = 1, 2, \dots, k,$$

$$\sum_{j=1}^k J_{ij} \langle f_i^{(n)}, f_j^{(n)} \rangle + \sum_{j=1}^k J_{ij} \langle f_i^{(r)}, f_j^{(0)} \rangle =$$

$$Df_i^{(r-1)} - \sum_{j=1}^k J_{ij} \langle f_i^{(r-1)}, f_j^{(r-1)} \rangle - \sum_{j=1}^k J_{ij} \langle f_i^{(r-1)}, f_j^{(1)} \rangle,$$

$$i = 1, \dots, k.$$

Aquí  $f_p^{(n)}$  representa el n-ésimo término del desarrollo de  $f_p$ .

La solución de  $f_i^{(0)}$  es del tipo de una maxweliana [13] para cada una de las componentes, es decir,

$$f_i^{(0)} = n_i (m_i / 2\pi kT) \exp(-m_i U_i^2 / 2kT), \quad i = 1, 2, \dots, k.$$

Para obtener las soluciones de los demás términos, definimos la función  $\phi_i^{(r)} = f_i^{(r)} / f_i^{(0)}$ . Con esta definición las ecuaciones a resolver son ahora [10,13]

$$\sum_{j=1}^k J_{ij} \langle f_i^{(0)}, f_j^{(r)} \rangle + \sum_{j=1}^k J_{ij} \langle f_i^{(r)}, f_j^{(0)} \rangle = - \sum_{j=1}^k L_{ij} \langle \vec{v} \rangle \phi_j^{(r)},$$

donde

$$L_{ij} \langle \vec{v} \rangle \phi = \int d\vec{v}_j \int d\epsilon \int db \, gb f_i^{(0)} f_j^{(0)} (\phi_i + \phi_j - \phi_i' - \phi_j').$$

Para  $r=1$ , tenemos

$$Df_i^{(0)} = - \sum_{j=1}^k L_{ij} \langle \vec{v} \rangle \phi_j^{(1)}, \quad i = 1, 2, \dots, k.$$

Conocemos la forma de  $f_i^{(0)}$ , de tal manera que su derivada es

$$\mathfrak{D}f^{(0)} = f^{(0)} \left\{ \frac{n_i}{n} \dot{\mathfrak{U}}_i \cdot \mathfrak{d}_i + \left[ \frac{m_i U_i^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right] \dot{\mathfrak{U}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}^2} \ln T + \frac{m_i}{kT} \left[ \dot{\mathfrak{U}}_i \dot{\mathfrak{U}}_i - \frac{1}{3} U_i^2 \mathbb{I} \right] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}^2} \vec{\mathfrak{v}}_i \right\}$$

con

$$\mathfrak{d}_i = \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}^2} \left[ \frac{n_i}{n} \right] + \left[ \frac{n_i}{n} - \frac{\rho_i}{P} \right] \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}^2} \ln \rho - \frac{\rho_i}{P} \left[ \mathfrak{F}_i - \sum_j \frac{\rho_j}{\rho} \mathfrak{F}_j \right]$$

Este término es conocido como la fuerza de difusión de la especie

i. Además  $P = nkT$  e  $\mathbb{I}$  es el tensor unitario.

El operador  $L_{ij}(\vec{\mathfrak{v}})$  es isotrópico [10] y por lo tanto, el tipo de solución de  $\phi_i^{(4)}$  debe ser de la forma [13]

$$\phi_i^{(4)} = -\frac{1}{n} \sum_j \dot{\mathfrak{D}}_i^j \cdot \mathfrak{d}_j^* - \frac{1}{n} \lambda_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}^2} \ln T - \frac{1}{n} \mathbb{B}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}^2} \vec{\mathfrak{v}}_i$$

en la cual

$$\mathfrak{d}_i = \mathfrak{d}_i^* - \frac{\rho_i}{\rho} \sum_j \mathfrak{d}_j^*$$

$$\dot{\mathfrak{D}}_i^j = D_i^j(U_i) \dot{\mathfrak{U}}_i$$

$$\lambda_i = \Lambda_i(U_i) \dot{\mathfrak{U}}_i$$

$$\mathbb{B}_i = B(U_i) \left( \dot{\mathfrak{U}}_i \dot{\mathfrak{U}}_i - \frac{1}{3} U_i^2 \mathbb{I} \right)$$

Sustituyendo la expresión propuesta para  $\phi_i^{(4)}$  en la ecuación que

esta debe satisfacer, encontramos las ecuaciones que deben cumplir las tres últimas expresiones [13]

$$[\dot{\mathfrak{D}}^p, \mathfrak{d}^l] = \frac{1}{n_p} \int d\vec{\mathfrak{v}}_p f_p^{(0)} \mathfrak{d}_p^l \cdot \dot{\mathfrak{U}}_p - \frac{1}{\rho} \sum_j m_j \int d\vec{\mathfrak{v}}_j f_j^{(0)} \mathfrak{d}_j^l \cdot \dot{\mathfrak{U}}_j$$

$$[\lambda, \mathfrak{a}] = \frac{1}{n} \sum_j \int d\vec{\mathfrak{v}}_j f_j^{(0)} \left[ \frac{m_j U_j^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right] \mathfrak{a}_j \cdot \dot{\mathfrak{U}}_j$$

$$[\mathbb{B}, \mathbb{E}] = \frac{1}{nkT} \sum_j m_j \int d\vec{\mathfrak{v}}_j f_j^{(0)} \left( \dot{\mathfrak{U}}_j \dot{\mathfrak{U}}_j - \frac{1}{3} U_j^2 \mathbb{I} \right) \cdot \mathbb{E}_j$$

donde  $\vec{d}^i$ ,  $\vec{a}^i$  y  $E$  son funciones arbitrarias definidas para cada constituyente de la mezcla. Las integrales de parentesis están definidas por

$$(F, G) = \frac{1}{4n} \sum_i \sum_j \int d\vec{v}_i \int d\vec{v}_j \int d\vec{c} \int d\vec{b} \int d\vec{b}' \int d\vec{c}' \int d\vec{c}'' \int d\vec{c}''' (F_i^{(0)} F_j^{(0)}) (F_i' + F_j' - F_i'' - F_j'') (G_i + G_j - G_i' - G_j')$$

para cualesquiera dos cantidades  $F$  y  $G$ .

Para obtener los coeficientes  $D_i^j$ ,  $A_i$  y  $B_i$  se han propuestos diversos métodos. El más ventajoso [10] es el propuesto por Burnett [4]. En él se hace uso de los polinomios de Sonine. Estos se definen como [13]

$$S_m^{(n)}(x) = \sum_{p=1}^n (-x)^p \frac{\Gamma(m+n+1)}{(n-p)! p! \Gamma(m+p)}$$

Estos polinomios son funciones propias, con argumento  $\frac{1}{2}mU^2/KT$ , del operador de colisión linealizado para las moléculas de Maxwell (cuyo potencial es  $\phi(r) = kr^{-4}$ ) [10].

Al sustituir las expresiones para  $\phi_i^{(4)}$ ,  $D_i^j$ ,  $A_i$ ,  $B_i$  y  $(B, E)$  en la expresión del tensor de presión, obtenemos [13]

$$P = pI - \frac{1}{5}kT(B, B)\hat{S}$$

donde  $\hat{S}$  es la razón de cambio del tensor de esfuerzos, sin traza y con componentes

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right] - \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial r} \cdot \vec{v} \delta_{ij}$$

donde  $\delta_{ij}$  es la delta de Kronecker, y se define el coeficiente de viscosidad como  $\eta = \frac{1}{10}kT(B, B)$ .

Para el cálculo de la viscosidad, primero consideraremos el cálculo de la integral  $(B, E)$ . Como función de prueba para  $E_i$  tomaremos una combinación lineal de polinomios de Sonine,

$$E_i = E_i(U_i) \left( \dot{U}_i \dot{U}_i - \frac{1}{3} U_i^2 \dot{U}_i \right) = \sum_{p=0}^{n-1} b_{i,p}^{(n)} S_{5/2}^{(p)}(\sigma^2) \left( \dot{U}_i \dot{U}_i - \frac{1}{3} U_i^2 \dot{U}_i \right),$$

$$\text{con } \dot{U}_i = \left( \frac{m_i}{2kT} \right)^{1/2} \dot{U}_i.$$

Lo que se pide entonces, es que

$$[E, E] = \sum_{i,j=1}^k kT \sum_{p,r=0}^{n-1} H_{ij}^{pq} b_{i,q}^{(n)} b_{j,r}^{(n)},$$

sea máximo. Esto resulta de un método variacional [13]. En esta ecuación,  $H_{ij}^{pq}$  es una expresión que involucra integrales de parentesis, del argumento  $E_i$  [13].

La anterior condición es cumplida cuando

$$\sum_{n=1}^k \sum_{q=0}^{n-1} H_{ij}^{pq} b_{j,q}^{(n)} = \frac{2}{kT} \frac{n_i}{n} \delta_{p,0}, \quad i=1,2,\dots,k, \quad p=0,1,\dots,n-1,$$

donde se ha tomado solamente hasta el polinomio de Sonine de orden  $n$ . Esto es lo que se conoce como la  $n$ -ésima aproximación de Enskog.

Tomando la expresión para  $E_i$  y utilizando esta última condición, se obtiene

$$[E, E] = 5 \sum_{i=1}^k (n_i/n) b_{i,0}^{(n)},$$

de tal manera que la  $n$ -ésima aproximación para la viscosidad está dada como

$$[\eta]_n = \frac{1}{2} kT \sum_{i=1}^k (n_i/n) b_{i,0}^{(n)}.$$

Para las subsiguientes ecuaciones, solo se considera el caso de esferas duras.

Por otra parte, los coeficientes  $H_{ij}^{pq}$  para  $p=0$  y  $q=0$  que se requieren, pueden escribirse como

$$H_{i,i}^{00} = \frac{x_i^2}{[\eta]_{i,1}} + \sum_{l=1}^k \frac{2x_i x_l}{[\eta]_{i,l}} \frac{m_i m_l}{(m_i + m_l)^2} \left[ \frac{5}{3} + \frac{m_l}{m_i} \right] \quad (x_i)$$

$$H_{i,j}^{00} = \frac{4x_i x_j}{3[\eta]_{i,j,1}} \frac{m_i m_j}{(m_i + m_j)^2}$$

donde,

$$[\eta]_{i,1} = \frac{5}{16} \frac{c \pi m_i kD^{1/2}}{\pi a_i^2}$$

$$[\eta]_{i,j,1} = \frac{5}{16} \frac{(2\pi m_{i,j} kD)^{1/2}}{\pi a_{i,j}^2}$$

siendo  $m_i$  y  $a_i$  las masas y radios de la especie  $i$ ,

$$a_{i,j} = (a_i + a_j)/2, \quad m_{i,j}^{-1} = m_i^{-1} + m_j^{-1}$$

y  $x_i$  es la fracción mol del componente  $i$ .

En la primera aproximación ( $n=1$ ), los coeficientes  $b_{i,0}^{(1)}$  se calculan de las ecuaciones:

$$\sum_{j=1}^k H_{i,j}^{00} b_{j,0}^{(1)} = \frac{2}{kI} (c_i/n), \quad i=1,2,\dots,k.$$

Resolviendo este sistema y sustituyendo los resultados en la expresión para  $[\eta]_i$  encontramos

$$[\eta]_i = - \frac{\begin{vmatrix} H_{11}^{00} & \dots & H_{1k}^{00} & x_1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{k1}^{00} & \dots & H_{kk}^{00} & x_k \\ x_1 & \dots & x_k & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} H_{11}^{00} & \dots & H_{1k}^{00} \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{k1}^{00} & \dots & H_{kk}^{00} \end{vmatrix}}$$

B) Ecuación de Enskog

1) Fluido puro. Esferas duras.

Como se indicó anteriormente, la ecuación de Boltzmann es



válida para describir fluidos en el régimen diluido, pero si se está interesado en fluidos densos es necesario desarrollar una teoría que sea aplicable en este régimen.

El primer intento en la generalización de la ecuación de Boltzmann fue hecha por David Enskog en 1922 [3]. Para ello, consideró el caso de esferas duras. Desarrollamos a continuación una derivación intuitiva de esta ecuación.

Sea  $\hat{c}$  el vector que une los centros de las partículas, y que entonces el término de colisión en la ecuación de Boltzmann puede ser escrito como

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) a^2 \int \hat{c} \cdot \hat{c} |d\hat{c} d\vec{v} d\vec{v}_1 d\vec{r} dt$$

en donde tiene que  $g \cdot b \cdot b \cdot d\hat{c} = a^2 (\hat{c} \cdot \hat{c}) d\hat{c}$ , siendo  $a$  el diámetro de las esferas del fluido [10].

Sin embargo, para gases densos, se deben de tomar en cuenta los siguientes aspectos [13]:

(1) Debido al tamaño finito de las partículas, los centros de las partículas en colisión no se encuentran en el mismo punto. Por lo que si en el instante del choque el centro de la primera partícula se encuentra en  $\vec{r}$ , la segunda estará en  $\vec{r} - a\hat{c}$ .

(2) En un gas denso, el volumen por partícula ya es comparable con el volumen de cada partícula. Así, el volumen en el cual una partícula puede encontrarse se reduce y la probabilidad de que ocurran colisiones se incrementa. Para tomar en cuenta este efecto se introduce, en el término de colisión, la función de distribución radial de pares de dos esferas en contacto [10]. Para este caso, Enskog tomó el valor de equilibrio local para la función de distribución radial [3].

La hipótesis de colisiones binarias se mantiene, ya que la probabilidad de que ocurra una colisión entre tres o más partículas es improbable para el caso de esferas duras.

Al tomar en consideración lo anterior y siguiendo argumentos similares en la evaluación del término de colisión para la ecuación de Boltzmann, se obtiene la ecuación de Enskog,

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{v}, t) + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} f(\vec{r}, \vec{v}, t) + (\vec{F}/m) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \int d\vec{v}_1 \int d\hat{e} a |\vec{g} \cdot \hat{e}| \theta(-\vec{g} \cdot \hat{e}) \langle \chi(\vec{r}, \vec{r} - a\hat{e}) f(\vec{r}, \vec{v}, t) f(\vec{r} - a\hat{e}, \vec{v}_1, t) - \chi(\vec{r}, \vec{r} + a\hat{e}) f(\vec{r}, \vec{v}, t) f(\vec{r} + a\hat{e}, \vec{v}_1, t) \rangle ,$$

donde  $\theta$  es la función de Heaviside.

De esta ecuación pueden derivarse ecuaciones de conservación. Estas tienen una forma similar a las dadas por la ecuación de Boltzmann. Solo que aquí el vector de flujo de calor,  $\vec{q}$ , y el tensor de la presión,  $\mathbb{P}$ , son reemplazados por [13]

$$\vec{q} = \vec{q}_k + \vec{q}_p .$$

$$\mathbb{P} = \mathbb{P}_k + \mathbb{P}_p .$$

Aquí  $\vec{q}_k$  y  $\mathbb{P}_k$  son las contribuciones cinéticas, al vector de flujo de calor y el tensor de la presión respectivamente, debido al movimiento de las moléculas del gas. Estas son las mismas que las dadas por la ecuación de Boltzmann. Mientras que  $\vec{q}_p$  y  $\mathbb{P}_p$  son las contribuciones provenientes de la transferencia por colisiones, de la energía y momento, respectivamente.

La expresión para la viscosidad cortante que se obtiene, para el caso de fluidos monocomponentes, es [10]

$$\eta^E(n, a, T) = \frac{1}{\chi} \left( 1 + \frac{4}{15} n n a^3 \chi \right)^2 \eta_0(T) + \frac{4}{15} n^2 a^4 \chi (n m k T)^{1/2}$$

donde  $\eta_0$  es el valor para la viscosidad de esferas duras dada por la ecuación de Boltzmann. Además,  $n$  y  $T$  son la densidad numérica y la temperatura. Por otra parte,  $\chi(r, \Omega)$  es la función de distribución radial de pares en contacto [10].

## 2) Mezclas.

La primera generalización de la ecuación de Enskog a mezclas fue realizada por Thorne [7] para el caso binario. Posteriormente Tham y Gubbins [42] lo hicieron para multicomponentes. Una dificultad, en el caso de mezclas, es que no es claro en que punto debe ser evaluada la densidad que aparece en la función de distribución radial. Esto debido a la diferencia de masa y tamaño de las esferas en la mezcla.

Barajas, García-Colín y Piña [1], examinaron las consecuencias de elegir: el punto medio, el punto de contacto y el centro de masa de las esferas en colisión para evaluar la densidad. Ellos mostraron que ninguna de estas elecciones debía de ser preferida, ya que todas ellas conllevan a conflictos con la termodinámica irreversible, pues al derivar las ecuaciones hidrodinámicas, el conjunto de coeficientes de difusión y difusión térmica no satisfacen las relaciones recíprocas de Onsager [10]. Esto cuestionó la validez de la llamada teoría estándar de Enskog (SETD).

Para resolver este problema, van Beijeren y Ernst [2] propusieron una generalización alternativa de la teoría de Enskog a multicomponentes. Esta es conocida como teoría revisada de Enskog (RET). En ella tomaron a la función de distribución radial de la mezcla,  $\chi_{ij}$ , como una funcional no local de los campos de

densidad de los diversos componentes del fluido. Haciendo esto obtienen una teoría consistente con la termodinámica irreversible, además de que esta formulación tiene un teorema H (40). La fórmula propuesta por van Beijeren y Ernst es

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + (C_{ij}^2/m) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \right] f(\vec{r}, \vec{v}_i, t) = \sum_{j=1}^s J_{ij}(f_i, f_j) \quad ,$$

donde

$$J_{ij}(f_i, f_j) = \iint d\vec{v}_j d\hat{e} \theta(\hat{e} \cdot \vec{v}_j) (\hat{e} \cdot \vec{v}_j) a_{ij}^2 \left[ \chi_{ij}(\vec{r}, \vec{r} + a_{ij} \hat{e} | \langle n_i \rangle) f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) f_j(\vec{r} + a_{ij} \hat{e}, \vec{v}_j', t) - \chi_{ij}(\vec{r}, \vec{r} - a_{ij} \hat{e} | \langle n_i \rangle) f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) f_j(\vec{r} - a_{ij} \hat{e}, \vec{v}_j', t) \right] \quad ,$$

con

$$\vec{v}_{ji} = \vec{v}_j - \vec{v}_i \quad ,$$

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

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

$$M_{ij} = m_i / (m_i + m_j) \quad ,$$

$$a_{ij} = (a_i + a_j) / 2 \quad .$$

Aunque van Beijeren y Ernst dan una forma general de solución para la ecuación, no derivan expresiones explícitas para los coeficientes de transporte. Este trabajo es realizado por López de Haro, Cohen y Kincaid [31], usando el escalamiento propuesto por Barajas et al. [1]. Ellos desarrollan un método similar al usado para resolver la ecuación de Boltzmann, dando la siguiente expresión para el coeficiente de la viscosidad cortante

$$\eta = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \left( 1 + \frac{8}{15} \sum_{j=1}^k \frac{m_i a_{ij}^3 M_{ij} \chi_{ij}}{n} \right) \frac{n_i}{n} kTb_0^{(i)} + \frac{4}{15} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \left( \frac{2\pi m_i m_j kT}{m_i + m_j} \right)^{1/2} n_i n_j a_{ij}^4 \chi_{ij}$$

Para que estos resultados puedan ser aplicados a los fluidos reales se deben de proporcionar valores adecuados de los diámetros de las esferas duras ( $a_{ij}$ ) para cada componente de la mezcla. En esta línea de trabajo una posibilidad consiste en partir de calcular un diámetro efectivo a partir del potencial utilizado para modelar cada componente de la mezcla. En este trabajo, el potencial modelo utilizado es el Lennard-Jones. El método de obtener el diámetro efectivo se describe en el apéndice. Esta línea de trabajo se ha iniciado recientemente [5] y es lo que se usará para realizar el estudio numérico sobre la viscosidad y la comparación con la teoría de estados correspondientes.

## CAPITULO CUATRO

### TEORIA DE ESTADOS CORRESPONDIENTES

#### A) Antecedentes

La idea de que la ecuación de estado de un fluido y sus funciones termodinámicas afines se puedan expresar de forma universal utilizando variables reducidas tiene sus inicios desde fines del siglo pasado. El uso de estas variables es lo que se conoce como estados correspondientes. De esta manera si se conocen diversas propiedades de una sustancia, estas pueden ser utilizadas para predecir valores de las mismas propiedades de otras sustancias que no han sido estudiadas experimentalmente, pero que reúnen ciertos requisitos que mencionaremos a continuación.

La primera teoría de estados correspondientes fué propuesta por van der Waals en 1873. El derivó su ecuación de estado en la forma [36]

$$P_r = f(V_r, T_r) \quad , \quad (1)$$

donde  $P_r$ ,  $V_r$  y  $T_r$  son la presión reducida, el volumen reducido y la temperatura reducida. Estas se definen por

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad , \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad , \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad ,$$

donde el subíndice  $c$  indica el respectivo valor en el punto crítico.

La razón por lo que esto es posible, es debido a que los

potenciales intermoleculares de diversos grupos de moléculas pueden ser transformados en uno solo mediante la multiplicación adecuada de ciertos parámetros, como lo señalaremos en breve.

#### B) Postulados y derivación

El primer desarrollo general desde el punto de vista microscópico sobre la teoría de estados correspondientes (TEC) fue dado por Pitzer [34]. Sus argumentos han sido ligeramente modificados por otros, entre ellos, Guggenheim [15] y Rowlinson [41], pero manteniendo la idea básica.

Se presenta aquí una derivación a nivel molecular de la TEC. Ella tiene como principal ventaja, sobre la derivación macroscópica, la de clarificar las aproximaciones hechas, indicando de esta manera los dominios de validez que deben ser esperados.

Si en esta teoría se desean comparar sustancias poliatómicas con monoatómicas, es necesario eliminar el efecto de grados de libertad interno. Para ello la TEC hace el siguiente:

POSTULADO 1. La función de partición canónica puede separarse en contribuciones translacional e interna, que son mutuamente independientes,

$$Q = Q_{cm}(N, T, V) Q_{int}(N, T) \quad (2)$$

Para esta relación,  $N$  es el número de partículas del sistema,  $T$  es la temperatura y  $V$  es el volumen. Por otra parte,  $Q_{int}$  se supone independiente de la densidad. En consecuencia, para una temperatura dada esta toma el valor del respectivo gas ideal.

Este postulado es válido solo para bajas densidades ó para

flúidos monoatómicos a cualquier densidad. La ecuación (2) no es satisfactoria para cuando tratamos con flúidos cuyas moléculas tienen un número grande de grados internos de libertad ó en donde aparecen puentes de hidrógeno.

Normalmente, las diferencias en energías para estados cuánticos consecutivos correspondientes a los grados de libertad translacional son muy pequeños en comparación con  $kT$ , donde  $k$  es la constante de Boltzmann. Por esto, la TEC hace el siguiente:

POSTULADO 2. El movimiento externo de los centros de masa de las moléculas, es esencialmente clásico, y por tanto, la estadística de Boltzmann puede ser usada.

Así, cuando este postulado se cumple podemos usar el hamiltoniano clásico

$$\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{r}) = \sum_{k=1}^N \left( \frac{\vec{p}_k^2}{2m} \right) + U(\vec{r}) \quad ,$$

donde  $m$  es la masa molecular y  $U(\vec{r})$  es la abreviación de  $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  y  $\vec{p}$  es el momento de la molécula. De tal manera que si tomamos nuestras dos primeras suposiciones juntas, la función de partición es

$$Q = Q_{int} \Lambda^{-3N} Z_N / N! \quad , \quad \Lambda = (h^2 / 2\pi m k T)^{1/2} \quad ,$$

donde  $h$  es la constante de Planck, y la desviación del comportamiento del gas ideal está determinada por

$$Z_N = \int \dots \int \exp(-\beta U(\vec{r})) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad .$$

Este postulado no es satisfactorio para moléculas ligeras, como  $H_2$  y He, o para muy bajas temperaturas, donde los efectos cuánticos son importantes.

Por último, la TEC pide la correspondencia entre los



potenciales intermoleculares de diversos grupos, esta correspondencia debe de cumplir el siguiente:

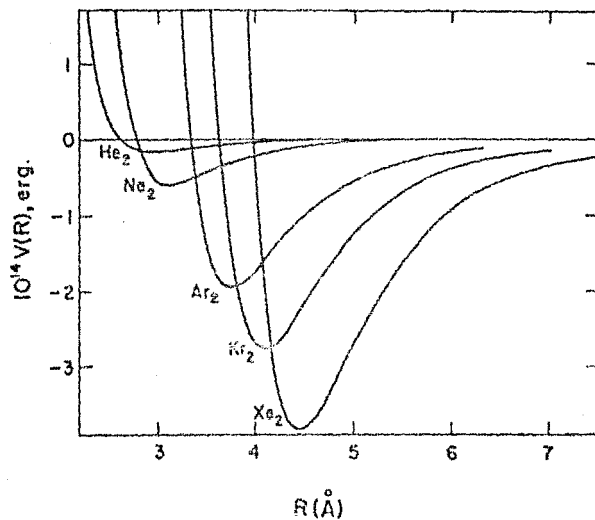
POSTULADO 3. La energía potencial total del fluido se puede expresar como el producto de un parámetro de energía,  $\epsilon$ , y una función de las distancias intermoleculares reducidas,  $r/\sigma$ , entre las moléculas.

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \epsilon f(r_{12}/\sigma, r_{13}/\sigma, \dots) = \epsilon \phi(\vec{r}/\sigma) \quad (3)$$

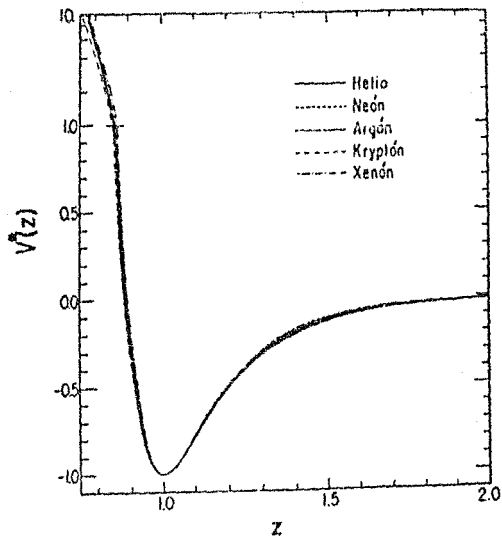
Como un ejemplo de la validez de este postulado en algunas sustancias puede observarse en la siguiente página las gráficas de potenciales intermoleculares de algunos gases nobles obtenidos por dispersión molecular (30). La segunda de ellas muestra a todos los potenciales ya escalados. A los grupos de moléculas que cumplen con el tercer postulado se les conoce como afines o conformes.

Por otra parte, este postulado no implica necesariamente aditividad por pares. De hecho, la TEC se cumple bien para altas densidades, en donde el potencial no es aditivo. La suposición que  $\phi$ , en la ecuación (3), es una función universal que requiere dos parámetros,  $\sigma$  y  $\epsilon$ , que caracterizan a la molécula, es buena aproximación para casos simples, tales como gases nobles. Para moléculas más complejas, son necesarios parámetros adicionales.

Los postulados hechos anteriormente se aplican de manera muy convincente a fluidos simples, es decir, cuando el potencial intermolecular no es complicado. Para tomar en cuenta moléculas complejas los postulados deben de generalizarse.



Potenciales de gases nobles obtenidos por dispersión molecular  
 (Tomado de la referencia 30)



Los mismos potenciales de la figura anterior pero escalados según  
 el criterio indicado en el texto (Tomado de la referencia 30)

## C) Tratamiento empírico de las desviaciones

### 1) Factor acéntrico

Este tratamiento está basado en el hecho de que la ecuación de estado se puede desarrollar como  $P_r = f(V_r, T_r, \chi)$ , donde  $\chi$  es un tercer parámetro que se introduce para tratar las desviaciones de la TEC. Así, por ejemplo,  $\chi = A$  para fluidos cuánticos.

Una correlación empírica fue desarrollada por Pitzer *et al.* [35], en términos de lo que se conoce como factor acéntrico,  $\omega$ . Este es definido en términos de la presión reducida de vapor a la temperatura reducida de  $T/T_c = 0.700$ ,

$$\omega = -\log [P(T/T_c = 0.700)/P_c] - 1.000.$$

Esta definición, aparentemente arbitraria, fue elegida debido a la facilidad y precisión con la que puede medirse esta cantidad. También debido a que a  $T/T_c = 0.700$ , la presión de vapor de un fluido simple es casi  $0.100P_c$ . De esta forma el factor acéntrico de las sustancias monoatómicas es esencialmente cero. Este tercer parámetro se supone que toma en cuenta las desviaciones de la TEC que están relacionadas con la forma de las especies moleculares, corrigiendo los datos para moléculas no esféricas.

### 2) Factores de forma

Aunque el factor acéntrico es de gran utilidad, este pasa a ser inadecuado para cuando el potencial intermolecular es muy complejo. De aquí que se hayan propuesto teorías con más de un factor de corrección. Entre ellas se encuentran los factores de forma propuestos por Leach, Chappolear y Leland [28]. Estos se escogen de tal manera que las propiedades del fluido de interés

sean iguales a la del fluido de referencia. En particular, las propiedades escogidas son la energía libre y la compresibilidad. Los factores de forma son entonces obtenidos por solución simultánea de las ecuaciones siguientes [44]

$$A_i^{\text{conf}}(V, T) = f_{i,0} A_0^{\text{conf}}(V/h_{i,0}, T/f_{i,0}) - RT \ln h_{i,0} ,$$

y

$$Z_i(V_i, T_i) = Z_0(V_0/h_{i,0}, T_i/f_{i,0}) ,$$

donde  $h_{i,0}$  y  $f_{i,0}$  son

$$h_{i,0} = (V_i^C/V_0^C) \phi_{i,0}^*(T_i^*, V_i^*, \omega_i) ,$$

$$f_{i,0} = (T_i^C/T_0^C) \theta_{i,0}^*(T_i^*, V_i^*, \omega_i) .$$

Aquí,  $\phi_{i,0}^*$  y  $\theta_{i,0}^*$  son los factores de forma.  $A^{\text{conf}}$  es la contribución de la parte configuracional de la función de partición a la energía libre de Helmholtz. El subíndice  $i$  representa la sustancia cuyas propiedades se relacionan con aquellas del fluido de referencia, subíndice 0.

Debido a la dificultad para obtener la solución de las ecuaciones anteriores, Leach *et al.* [27] proponen una relación empírica a primer orden para los factores de forma. Cuando el metano es utilizado como sustancia de referencia, estas relaciones tienen la forma

$$\theta_{i,0}^*(T_i^*, V_i^*, \omega_i) = 1 + (\omega_i - \omega_0) [a_1 + b_1 \ln T_i^* + c_1 + d_1/T_i^*] (V_i^* - 0.5) ,$$

$$\phi_{i,0}^*(T_i^*, V_i^*, \omega_i) = [1 + (\omega_i - \omega_0) (a_2(V_i^* + b_2) + c_2(V_i^* + d_2) \ln T_i^*)] Z_0^C/Z_i^C ,$$

donde

$$T^* = \min(2, \max(T_i^*, 0.5)) ,$$

$$V^* = \min(2, \max(V_1^*, 0.5)),$$

aquí  $T^*$  y  $V^*$  son la temperatura y volumen reducidos por el punto crítico y  $\omega$  es el factor acéntrico de Pitzer. Los valores de los coeficientes que aparecen en estas ecuaciones se proporcionarán posteriormente. El desarrollo de estas ecuaciones es discutido con más detalle por Leach [26].

#### D) Teoría de solución conforme [39]

El problema planteado ahora es el aplicar la TEC a mezclas. La manera más simple de atacar este problema es la de postular la existencia de un fluido puro equivalente. Este fluido es definido de tal manera que tenga las mismas propiedades termodinámicas configuracionales que la mezcla, a la misma temperatura y densidad. Para la mezcla existen diversos componentes y por lo tanto diversos potenciales intermoleculares  $\phi_{ij}$ . Esto nos lleva al problema de encontrar un único potencial para el fluido hipotético,  $\phi$ . En los potenciales,  $\phi_{ij}$  y  $\phi$ , se supone que es válida la aditividad por pares. Una mezcla donde se cumple el que todas las interacciones tienen la misma forma funcional es llamada conforme.

El problema surgido entonces, es el de encontrar los nuevos parámetros  $\sigma_x$  y  $\epsilon_x$  a usar para el fluido equivalente. Una manera de obtenerlos, es la de suponer que la función de distribución radial se puede escalar [18], como

$$g_{ii}(r/\sigma_{ii}) = g_{ij}(r/\sigma_{ij}) = g_{jj}(r/\sigma_{jj}),$$

y los potenciales se pueden escalar según la TEC. Si esta consideración se sustituye en la ecuación de la contribución del

potencial intermolecular a la energía para una mezcla y se le compara con la respectiva para un fluido puro, se encuentra que se debe satisfacer

$$\epsilon_x \sigma_x^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3$$

El parámetro  $\sigma_x$  está definido [29] por

$$\sigma_x^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \sigma_{ij}^3$$

Aquí  $x_i$  es la fracción mol del  $i$ -ésimo componente. Estas reglas de mezclado son conocidas como las reglas de mezclado de la teoría de "van der Waals I" (vdWI). Las reglas que se utilizan para calcular los valores de  $\epsilon_{ij}$  y  $\sigma_{ij}$ , parámetros de reducción del potencial intermolecular para las especies  $i$  y  $j$ , son las de Lorentz-Berthelot,

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}, \quad \sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$$

## E) Viscosidad de mezclas

### 1) Fundamentos

El modelo que aquí se expondrá fue desarrollado por Ely y Hanley [12] y es conocido con el nombre de CSVM (modelo de la viscosidad de mezclas conformes). En este procedimiento la viscosidad,  $\eta$ , de una mezcla a temperatura  $T$ , densidad  $\rho$  y composición ( $x_i$ ), es igualada, siguiendo el modelo de la teoría de solución conforme, a la viscosidad de un fluido puro hipotético, es decir,

$$\eta_{mez}(\rho, T) = \eta_x(\rho, T)$$

De aquí, via TEC, hacemos

$$\eta_x(\rho, T) = \eta_o(\rho_o, T_o) F_\eta \quad .$$

donde

$$F_\eta = \left[ \frac{M_x}{M_o} \right]^{1/2} f_{x,o}^{1/2} h_{x,o}^{-2/3} \quad .$$

en la cual  $x$  se refiere al fluido de interés y el subíndice  $o$  al fluido de referencia;  $M$  es el peso molecular,  $T_o$  y  $\rho_o$  están definidos como

$$T_o = T/f_{x,o} \quad , \quad \rho_o = \rho h_{x,o}$$

En estas definiciones ya han sido incluidos los factores de forma dentro de la definición de  $f$  y  $h$ , para considerar correcciones por la no esfericidad de las moléculas.

Lo que se tiene son los factores  $f_{i,o}$  y  $h_{i,o}$  para cada sustancia de la mezcla, por lo que nos resta conocer tanto  $f_{x,o}$  como  $h_{x,o}$ . Los parámetros  $\epsilon$  y  $\sigma^3$  del potencial, son usualmente relacionados con la temperatura y volumen crítico, es decir,

$$\epsilon \sim T^c \quad , \quad \sigma^3 \sim V^c \quad ,$$

lo que sugiere utilizar reglas de mezclado análogas a las utilizadas en la teoría de solución conforme. Con esto las reglas de mezclado son

$$f_{x,o} h_{x,o} = \sum_i \sum_j x_i x_j f_{i,j,o} h_{i,j,o} \quad .$$

$$h_{x,o} = \sum_i \sum_j x_i x_j h_{i,j,o} \quad ,$$

con

$$f_{i,j,o} = (f_{i,o} f_{j,o})^{1/2} \quad ,$$

$$h_{i,j,o} = (h_{i,o}^{1/3} + h_{j,o}^{1/3})^3 / 8 \quad .$$

Lo que resta es encontrar una regla de mezclado para las masas, que es lo que a continuación se hará. La función de distribución radial para un fluido fuera de equilibrio debido a la presencia de una fuerza cortante puede desarrollarse como [14]

$$g(r, \gamma^{00}) = g_0(r) + \nu(r) \mathbb{I} : \gamma^{00} + \dots$$

donde  $\gamma^{00}$  es el tensor de esfuerzos, simétrico y sin traza,  $\mathbb{I}$  es el tensor de coeficientes,  $\nu(r)$  es una función escalar de la separación intermolecular, la temperatura y la densidad, y tiene unidades del inverso del tiempo, y  $g_0(r)$  es la función de distribución radial en equilibrio. A partir de esta ecuación, se puede mostrar que la contribución a la viscosidad debido al potencial,  $\eta_u$ , está dada por [12]

$$\eta_u = \frac{2\pi}{15} \left( \frac{N}{V} \right)^2 \int dr r^3 \frac{du}{dr} \nu(r)$$

y para una mezcla

$$\eta_u = \frac{2\pi}{15} \left( \frac{N}{V} \right)^2 \sum_i \sum_j \int dr r^3 \frac{du_{ij}}{dr} \nu_{ij}(r)$$

Escalando estas ecuaciones y comparándolas entre sí, se obtiene, escribiendo las ecuaciones en términos de las  $h'$ 's y  $f'$ 's,

$$h'_{x,0}{}^{4/3} f'_{x,0}{}^{1/2} M_x^{1/2} = \sum_i \sum_j x_i x_j h'_{ij,0}{}^{4/3} f'_{ij,0}{}^{1/2} M_{ij}^{1/2}$$

en donde

$$M_{ij} = 2M_i M_j / (M_i + M_j)$$

## 2) Procedimiento de cálculo

Aunque en lo expuesto en el marco anterior las variables utilizadas fueron la densidad y la temperatura, en el momento de realizar los cálculos, es más apropiado trabajar con la



temperatura y la presión [12]. Esto es debido a que la dependencia con la temperatura de la viscosidad a densidad constante es pequeña, mientras que la dependencia con la temperatura a presión constante puede ser muy grande.

Los parámetros necesarios para calcular la viscosidad son: la temperatura crítica, densidad o volumen crítico, presión crítica, factor acéntrico y peso molecular de cada uno de los componentes de la mezcla. Estos mismos parámetros son necesarios para el fluido de referencia, además de su ecuación de estado y la forma de la superficie  $(\eta, \rho, T)$  de la viscosidad para este fluido. Los valores a disposición son entonces: la presión, la temperatura y la composición de la mezcla. La densidad de la mezcla se obtiene al encontrar la presión equivalente de la sustancia de referencia vía la razón  $P_o = P_x h_{x,o} / f_{x,o}$ , de la presión correspondiente de la mezcla,  $P_x$ . Inicialmente, los factores de forma son igualados a la unidad. Dado  $P_o = P(\rho_o, T_o)$ , se encuentra  $\rho_o$ . Así, la primera aproximación a la densidad se sigue de  $\rho_o = \rho h_{x,o}$ . Repitiendo por iteración con la fórmula para los factores de forma se encuentra la densidad final; de aquí, teniendo ya los valores de  $\rho$ ,  $f_{x,o}$  y  $h_{x,o}$  se pueden evaluar  $F_\eta$ ,  $\rho_o$  y  $T_o$ , siguiendo  $\eta_o(\rho_o, T_o)$ , y por fin  $\eta_x(\rho, T)$ .

### 3) Ecuaciones

Para el fluido de referencia es común utilizar al metano [12], esto es debido a que dicha sustancia ha sido ampliamente estudiada, como para poder dar ecuaciones de estado y de la viscosidad. La elección de esta sustancia como la de referencia lleva a sugerir ciertos tipos de problemas que se pudieran

presentar. Entre estas se encuentra la carencia de conformidad entre el metano y las mezclas que se van a estudiar, efectos de grados de libertad internos, grados de rotación ocultos, etc.

Para la ecuación de estado del metano Hanley y Ely escogieron la propuesta por Jacobsen y Stewart [21], que es una ecuación con 32 términos. Esta se presenta en la tabla 1. El promedio de la desviación absoluta entre las densidades calculadas y experimentales al utilizarse el procedimiento anteriormente descrito, es menor a 0.2% [12] sobre toda la superficie PVT.

TABLA 1. ECUACIÓN DE ESTADO DEL METANO

$$p = \sum_{n=1}^9 a_n (T) \rho^n + \sum_{n=10}^{15} a_n (T) \rho^{2n-17} \exp(-\gamma \rho^2)$$

$$a_1 = RT$$

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

$$a_3 = N_6 T + N_7 + N_8 \sqrt{T} + N_9 T^2$$

$$a_4 = N_{10} T + N_{11} + N_{12} \sqrt{T}$$

$$a_5 = N_{13}$$

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

$$a_7 = N_{16} \sqrt{T}$$

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

$$a_9 = N_{19} T^2$$

$$a_{10} = N_{20} T^2 + N_{21} T^3$$

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

$$a_{12} = N_{24} T^2 + N_{25} T^3$$

$$a_{13} = N_{26} T^2 + N_{27} T^4$$

$$a_{14} = N_{28} T^2 + N_{29} T^3$$

$$a_{15} = N_{30} T^2 + N_{31} T^3 + N_{32} T^4$$

1	$N_1$	1	$N_1$
1	-1.184347314485E-2	17	1.071143181503E-5
2	7.540377272657E-1	18	-9.290881745353E-3
3	-1.225760717554E+1	19	1.610140169312E-4
4	6.260681393432E+2	20	3.469830970789E+4
5	-3.490654409121E+4	21	-1.370678555048E+0
6	5.301046365532E-4	22	1.790105676252E+2
7	-2.875764479978E-1	23	1.6193850743238E+6
8	5.011947936427E+1	24	6.265306650268E-1
9	-2.821962900903E+4	25	1.820173769533E+1
10	-2.064957753744E-5	26	1.449688505811E-3
11	1.269951844828E-2	27	-3.159999123798E+1
12	-1.108266655726E+0	28	-5.290335668451E-6
13	3.060813353406E-4	29	1.694350244152E-3
14	-3.174992181302E-3	30	8.612049038888E-9
15	5.191606004779E+0	31	-2.598235689063E-6
16	-3.074944210271E-4	32	3.153374374912E-5

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

Para la ecuación de la viscosidad, las discrepancias fueron mayores. En primer lugar una extrapolación para densidades reducidas elevadas no es posible, debido al gran valor de  $(\partial\eta/\partial\rho)_T$  si  $\rho_r \geq 2.5$  [12]. Para resolver este problema, Hanley y Ely decidieron calcular "pseudodatos" de la viscosidad del metano en la región de altas densidades. Entonces ajustaron a estos "pseudodatos" y a los datos reales del metano para dar una forma

funcional para la viscosidad  $\eta_0$ . Los "pseudodatos" fueron derivados de la ecuación de estados correspondientes

$$\eta'_0(\rho_0, T_0) = \eta_i^{\text{exp}}(\rho_i, T_i) / F_\eta$$

donde  $\eta'_0$  es la viscosidad equivalente del metano y  $\eta_i^{\text{exp}}$  es algún valor seleccionado para un hidrocarburo pesado.

Sin embargo, de los datos así obtenidos encontraron que [12]: (1) aparece una aparente no correspondencia en la viscosidad a densidades equivalentes de  $\rho = 27.5 \text{ mol/L}$  (los resultados en comparación con el valor experimental, son inferiores en un promedio del 15%, hasta la densidad indicada antes), y (2), un rompimiento de la correlación original del metano si se extrapola por debajo del punto triple. Esto fue encontrado para cuando se tomaron los datos de los sistemas de los hidrocarburos del propano al eicosano.

Entre las posibles fuentes de error de los resultados anteriores consideraron el hecho de que la densidad en las ecuaciones de los factores de forma es constante a bajas temperaturas reducidas. Pero esta posibilidad fue eliminada por lo siguiente: dada la ecuación de estado del metano y del sistema  $i$ , las ecuaciones para  $h_{i,0}$  y  $f_{i,0}$  fueron resueltas simultáneamente para obtener estos valores. Los factores de forma resultantes, tienen la misma forma funcional propuesta por Leach *et al.* [27], pero con la restricción sobre  $T^*$  eliminada. Los coeficientes resultantes están dados en la tabla 2. Sin embargo, la no correspondencia se sigue presentando aún con los nuevos factores de forma.

TABLA 2. COEFICIENTES DE LOS FACTORES DE FORMA

Coefficientes de $\theta$	Coefficientes de $\phi$
$a_1 = 0.090569$	$a_2 = 0.394901$
$b_1 = -0.662762$	$b_2 = -1.023545$
$c_1 = 0.316636$	$c_2 = -0.932813$
$d_1 = -0.465684$	$d_2 = -0.754639$

Para eliminar esta no correspondencia, Hanley introdujo un nuevo factor,  $X_\eta$ , en la ecuación de la viscosidad. Su forma funcional esta basada en la teoría modificada de Enskog [16], y es

$$X_\eta = \left\{ \left[ 1 - \psi \frac{T_x}{f_{x,o}} \left( -\frac{\partial f_{x,o}}{\partial T_x} \right) \right] \frac{Z_x^c}{Z_o^c} \right\}^{1/2}$$

donde  $\psi = 1.5$  y  $Z_x = \sum_i x_i Z_i^c$ . Finalmente, la ecuación para la viscosidad es

$$\eta_o(\rho_o, T_o) = \eta_o^{(1)}(T_o) + \eta_o^{(2)}(T_o)\rho_o + \Delta\eta_o(\rho_o, T_o)X_\eta$$

donde  $\eta_o^{(1)}$  y  $\eta_o^{(2)}$  representan la viscosidad del gas diluido y su primera corrección en la densidad. Mientras que  $\Delta\eta$  es el resto y domina a altas densidades. Habiendo seleccionado el factor  $X_\eta$ , la viscosidad equivalente del metano para  $\Delta\eta$  fué definida como

$$\Delta\eta_o(\rho_o, T_o) = \left[ \eta_i^{*sp}(\rho_i, T_i) / F_\eta - \eta_o^{(1)}(T_o) - \eta_o^{(2)}(T_o)\rho_o \right] X_\eta^{-1}$$

Los coeficientes finales para la viscosidad del metano están dados en la tabla 3.

Sin embargo, para valores de la viscosidad en mezclas, existe un factor que no se ha tomado en cuenta, el tamaño de los componentes, por lo que hubo de modificarse el factor  $X_\eta$ , siendo ahora de la forma [12]

TABLA 3. ECUACIÓN DE LA VISCOSIDAD DEL FLUIDO DE REFERENCIA

$$\eta(\rho, T) = \eta_0(T) + \eta_1(T)\rho + \Delta\eta(\rho, T)$$

$$\eta_0(T) = \sum_{n=1}^p c_n T^{(n-4)/3}$$

$$\eta_1(T) = b_1 + b_2 [b_3 - \ln(T/b_4)]$$

$$\Delta\eta(\rho, T) = \exp(a_1 + a_2/T) \left( \exp[(a_3 + a_4/T^{1/2})\rho^{0.1} + (a_5/a_6)\rho^{0.5} + a_7/T^2] - 1.0 \right)$$

i	a <sub>i</sub>	b <sub>i</sub>	c <sub>i</sub>
1	-1.0239160427E+1	1.6989959271E+0	2.907741307E+6
2	1.7422822961E+2	-1.3337234608E-1	-3.312874033E+6
3	1.7460545674E+1	1.4	1.608101838E+6
4	-2.8476328289E+3	1.68E+2	-4.331904871E+5
5	1.3368502192E-1		7.062481330E+4
6	1.4207239767E+2		-7.116620750E+3
7	5.0020609720E+3		4.325174400E-2
8			-1.445911210E+1
9			2.037119479E-1

T en Kelvin, densidad en g/cm<sup>3</sup>

$$X_{\eta} = \left\{ \left[ 1 - \psi \frac{T_{x,0}}{T_{x,0}} \left[ \frac{\partial f_{x,0}}{\partial T_x} \right] \right] \frac{Z_x^c}{Z_0^c} \right\}^{1/2} \left\{ \frac{a + bR}{1 + cR} \right\}$$

donde

$$R^{-1} = \sum_i x_i (V_i^c / V_{\min})^{1/3}$$

con a = 0.16120, b = -4.51613 y c = -5.35484. En esta ecuación,

V<sub>min</sub><sup>c</sup> como el volumen crítico del componente menor en la mezcla.

### 3) Corrección de Enskog

Como ya se mencionó, la última forma de el factor  $X_\eta$  toma en cuenta la diferencia de tamaño de los componentes, sin embargo esta no es la única alternativa. Ely (11) propuso otro modelo para esta corrección. En ella se toma la primera expresión para  $X_\eta$  para los cálculos con GVM y se desarrolla a la viscosidad como una serie. Esta serie fue propuesta por Mansoori y Leland, junto con sus colaboradores (8,20), para diversas propiedades de las mezclas en equilibrio. En este desarrollo se propone un modelo de solución conforme para las propiedades termodinámicas de mezclas en equilibrio. Para ello, una propiedad reducida de una mezcla es desarrollada alrededor de la propiedad correspondiente de una mezcla de esferas duras. Por ejemplo, si  $X_{mez}$  representa el valor de alguna propiedad de la mezcla real, se obtiene

$$X_{mez}(\rho, T, \langle x_i \rangle) = X_{mez}^{ED}(\langle \rho a_i^3 \rangle, \langle x_i \rangle) - X_x^{ED}(\rho a_x^3) + X_o(\rho'_o, T'_o)$$

Aquí,  $X_{mez}^{ED}$  denota el valor de la propiedad en una mezcla de esferas duras de diámetros  $\langle a_i \rangle$ ,  $\langle x_i \rangle$  denota la composición,  $X_x^{ED}$  es el valor de la propiedad en un fluido puro de esferas duras de diámetro efectivo  $a_x$  y  $X_o$  es el valor obtenido de una sustancia de referencia pura evaluada en el punto  $(\rho'_o, T'_o)$  donde  $\rho'_o = \rho a_x^3 / a_o^3$  y  $T'_o = T \varepsilon_o / \varepsilon_x$ .

A pesar de que las propiedades de transporte no pueden, en general, ser desarrolladas en una serie perturbativa (24), Ely decidió aplicarlo al modelo estudiado anteriormente. Así se obtiene para este modelo

$$\eta_{mez}(\rho, T, \langle x_i \rangle, \langle m_i \rangle) = \eta_{mez}^{ED}(\langle \rho a_i^3 \rangle, \langle x_i \rangle, \langle m_i \rangle) - \eta_x^{ED}(\rho a_x^3, m_x) + \eta_o(\rho_o, T_o) F_\eta$$

Este modelo es lo que llamaremos corrección de Enskog.

Para la corrección de Enskog, Ely [11] propone utilizar como diámetros a los obtenidos de la relación

$$a_{\alpha} = (V_{\alpha}^c h_{\alpha,0} / 3.058 N_0)^{1/3} ,$$

donde el factor 3.058 es elegido para que el metano tenga el valor reportado en [38]. Además,  $V_{\alpha}^c$  es el volumen crítico del componente respectivo, y  $h_{\alpha,0}$  es la función que involucra los factores de forma. Cabe señalar que esta relación es obtenida al considerar el parámetro  $b$  ( $=2\pi N_0 \sigma^3 / 3$ ) y del hecho de que para la ecuación de van der Waals este es igual a  $V^c / 3$ .

Como se requiere también de los respectivos valores de la mezcla conforma, Ely utiliza las siguientes reglas de mezclado para los diámetros y masas,

$$a_x = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} x_{\alpha} x_{\beta} a_{\alpha\beta}^3 ,$$

$$M_x = \left[ \sum_{\alpha} \sum_{\beta} x_{\alpha} x_{\beta} m_{\alpha\beta}^{1/2} a_{\alpha\beta}^4 \right] a_x^{-4} ,$$

donde

$$a_{\alpha\beta} = (a_{\alpha} + a_{\beta}) / 2 ,$$

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

La alternativa que se propone en este trabajo, es el de aplicar la modelación de diámetros para realizar la corrección de Enskog. Para realizar los cálculos, se utilizaron las mismas reglas de mezclado. Pero como en el modelamiento se requiere del parámetro  $\epsilon_x$ , este se obtuvo por

$$\epsilon_x \sigma_x^3 = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} x_{\alpha} x_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}^3 ,$$

$$\text{en la cual, } \epsilon_{\alpha\beta} = (\epsilon_{\alpha} \epsilon_{\beta})^{1/2} .$$



## CAPITULO CINCO

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han descrito en este trabajo básicamente tres diferentes métodos de evaluación del coeficiente de viscosidad cortante: 1) el ajuste de curvas a datos experimentales, de las cuales utilizaremos la ecuación propuesta por Dean y Stiel; 2) la teoría cinética de Enskog (RET) y, 3) la teoría basada en el principio de estados correspondientes, conocida como CSVH. Además, también se mencionó una corrección a CSVH, corrección tipo Enskog, la cual toma en cuenta la diferencia de masa y tamaño de los componentes en una mezcla.

Con las teorías anteriores, se realizó el siguiente trabajo. (i) Comparar los valores de la viscosidad cortante obtenidos por CSVH y por RET. En este último se utilizó como diámetro, un diámetro efectivo que refleja la suavidad de la parte repulsiva del potencial de Lennard-Jones. A esta opción le llamamos ODRET (siglas en inglés de teoría revisada de Enskog con diámetros modelados). (ii) Se estudió la factibilidad de aplicar ODRET en la corrección tipo Enskog al modelo CSVH, y su comparación con el método propuesto por Ely (11) para esta corrección. Con el fin de determinar la bondad de cada método se compararon con la relación de Dean y Stiel (que proviene de datos obtenidos experimentales). La aplicación de este trabajo se enfocó en mezclas de

hidrocarburos, y se muestran los resultados para los siguientes sistemas: metano/propano, metano/etano, metano/pentano y etano/pentano.

#### A) Teoría cinética vs. estados correspondientes

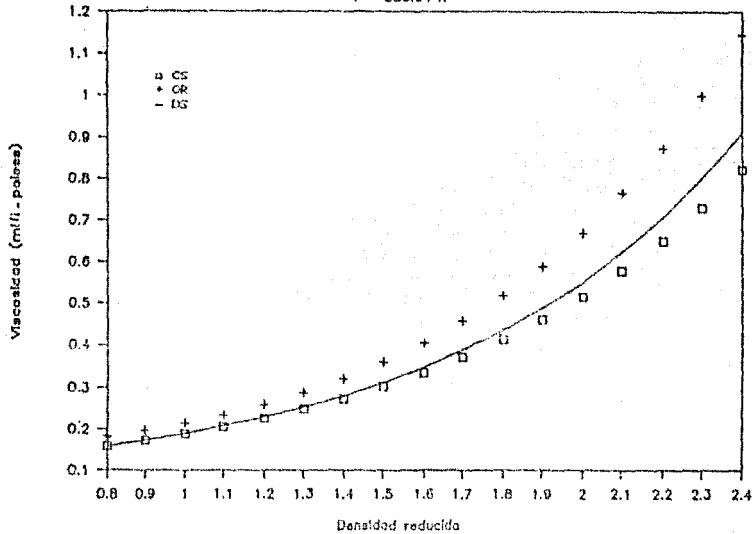
De anteriores trabajos (5), se conoce que el criterio de asignar diámetros efectivos que mejor resultados proporciona es el propuesto por Rasziah y Stell (véase el apéndice). Para utilizarlo tomamos los parámetros  $\sigma$  y  $\epsilon$  de la referencia (38). Esta es la opción que tomamos para realizar los cálculos con ODRET.

Para las siguientes gráficas seguimos la siguiente notación: CS son los valores de la viscosidad obtenidos por CSVM, OR son los valores que se obtienen por ODRET, y DS representa los valores que se obtienen por la relación de Dean y Stiel.

Como se muestra en la gráfica 1, en la cual se presentan los datos obtenidos para la viscosidad por los tres métodos anteriores, los errores de los dos métodos teóricos no son grandes con respecto a los de la relación empírica. Estos errores, en promedio, son del 20% para ODRET y menores del 10% para CSVM. Sin embargo, para componentes esféricos y con pocos grados de libertad internos, la desviación de los resultados entre ODRET y CSVM es la misma con respecto a Dean y Stiel. Esto es de esperarse, ya que para componentes esféricos y pocos grados de libertad internos ODRET da excelentes resultados (5c). Caso contrario con componentes no esféricos y con muchos grados de libertad internos donde CSVM da mejores resultados que ODRET. Estos comportamientos podrán observarse en gráficas posteriores.

# CH<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (.75/.25)

T = 258.94 K

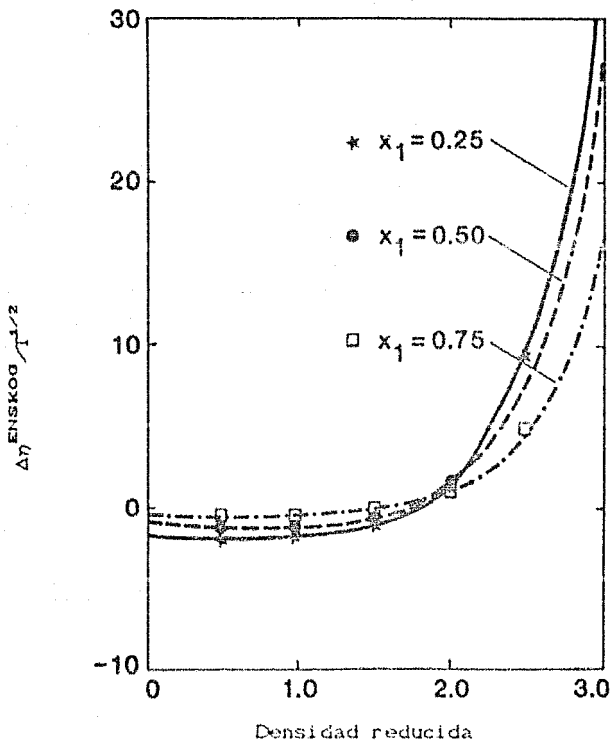


Gráfica 1. Comparación de los valores de la viscosidad cortante para el sistema metano-propano dados por la teoría cinética y de estados correspondientes.

## B) Corrección de Enskog

Aquí es donde se presentan los resultados de las dos propuestas a la corrección de Enskog: la presentada por Ely y la de aplicar los diámetros efectivos. En primer lugar, y para comprobar que el modelo propuesto por Ely lo realizábamos en forma correcta, nos propusimos reproducir diversos puntos, para diversas temperaturas y densidades reducidas, de la gráfica 2, tomada del artículo de Ely [11]. En esta gráfica se hace  $\Delta\eta_{\text{ENSKOG}} = \eta_{\text{mez}}^{\text{ENSKOG}} - \eta_x^{\text{ENSKOG}}$ . Los valores encontrados se muestran con cruces en la misma gráfica, los cuáles como puede observarse, reproducen los

datos de las curvas.



Gráfica 2. Comportamiento de los términos "cinéticos" de la corrección de Enskog con la temperatura para una mezcla binaria donde  $m_1 = 8m_2$  y  $\sigma_1 = 2\sigma_2$ .

Para las siguientes gráficas seguimos la notación ya descrita y adicionamos la siguiente: RB es el valor de la viscosidad encontrado cuando se aplicó RET con los diámetros propuestos por Ely; CR es el valor de la corrección de Enskog cuando se aplica ODRET y CE es el de la corrección de Enskog en el modelo de Ely.

Se han incluido CSVM y ODRET para referencias con estas teorías.

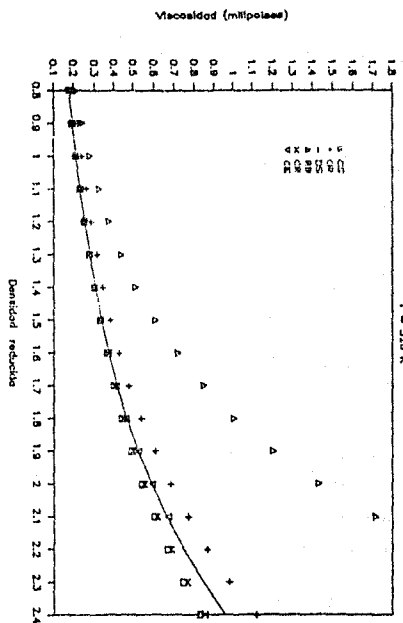
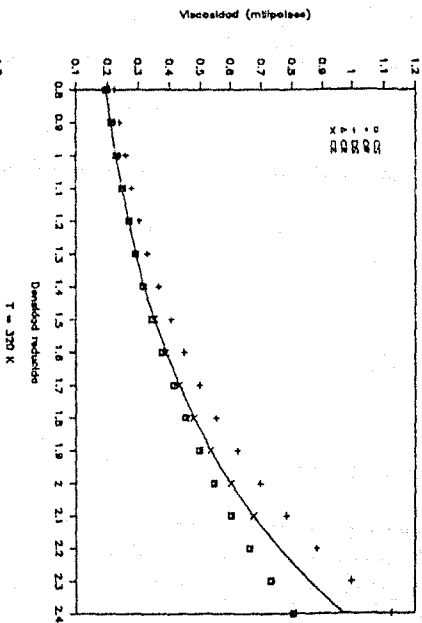
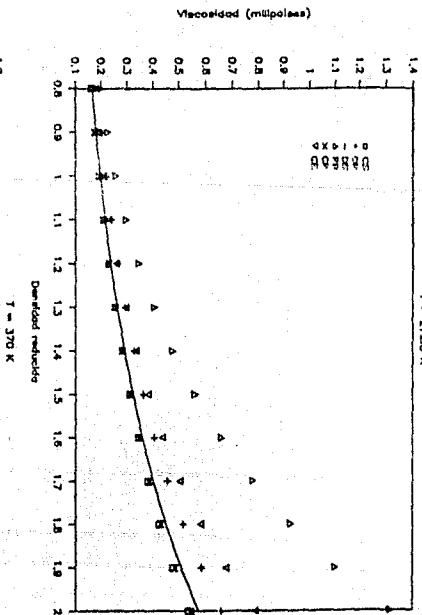
Cuando se toma algún sistema donde los componentes no son muy disímiles, es de esperarse que los valores que proporcionan CSVM y la corrección de Enskog no sean diferentes. Esto es lo que esperamos suceda en el sistema metano/etano. Las composiciones en este sistema son de 0.5 para cada componente. Para hacer el estudio se tomaron tres temperaturas diferentes, variándose la densidad. Las temperaturas escogidas fueron:  $1.1T_c$ ,  $1.1T_c+50^\circ$  y  $1.1T_c+100^\circ$ . Estos casos son los mostrados en las gráficas 3, 4 y 5 respectivamente.

Como puede observarse, los resultados obtenidos por RET con los diámetros de Ely son siempre malos, tanto que en la gráfica 5 no se incluyen para no perder proporción en la misma. Por otro lado, y como lo anticipamos, se espera que la corrección de Enskog no difiera de los de CSVM, pero solo el caso donde se aplica ODRET cumple con esto, no así el modelo de Ely, el cual es mayor.

Cuando se consideran sistemas con componentes más disímiles, debe de esperarse que la corrección sea apreciable, principalmente a altas densidades, como se deduce de la gráfica 2. Para comprobar estas deducciones, elegimos los siguientes sistemas: metano/pentano y etano/pentano, en los cuales el pentano tiene una concentración de 0.25. Para las temperaturas se ha escogido el criterio anteriormente utilizado. Los datos del primer sistema se presentan en las gráficas 6, 7 y 8, mientras que las del segundo sistema se encuentran en las gráficas 9, 10 y 11.

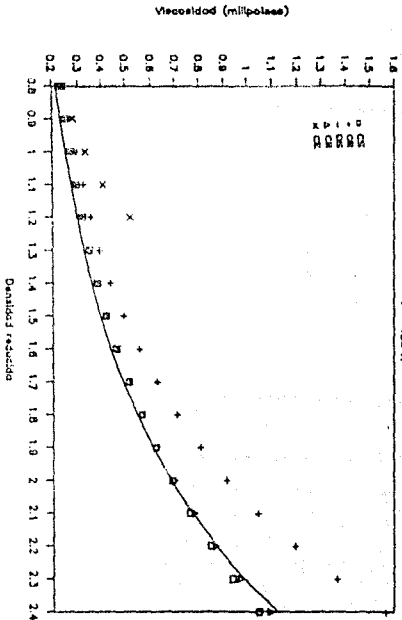
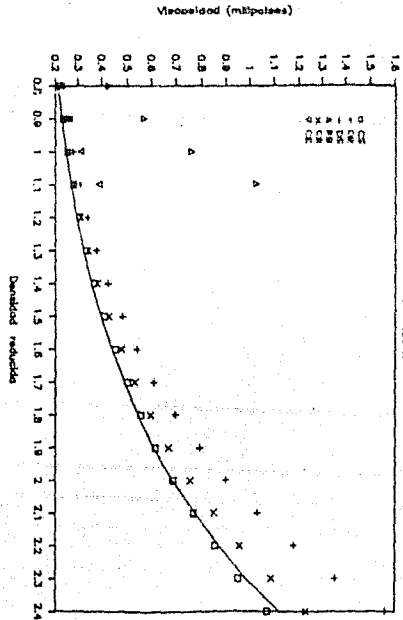
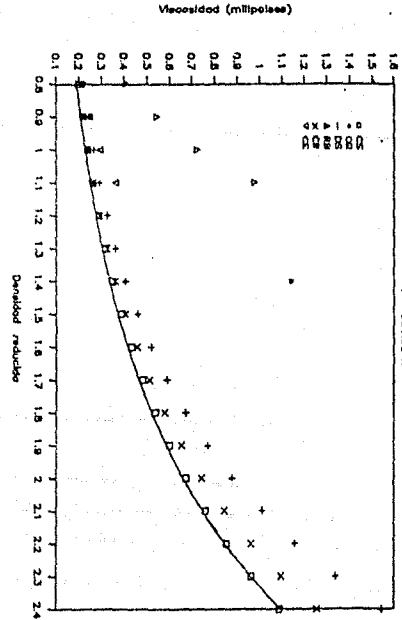
Al observar estas últimas 6 gráficas puede notarse que los valores que se obtienen para el modelo de Ely se restringen a bajas densidades. Esto se debe a que los valores que se obtienen

CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (.5/.5)  
 T = 272.8 K

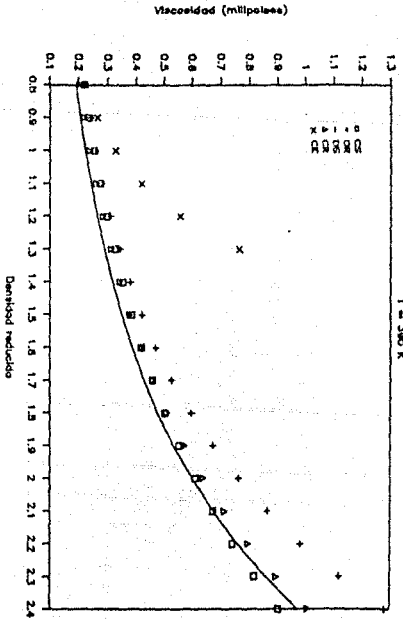
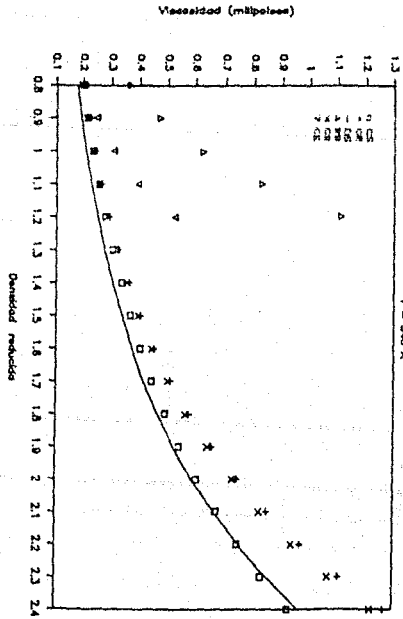
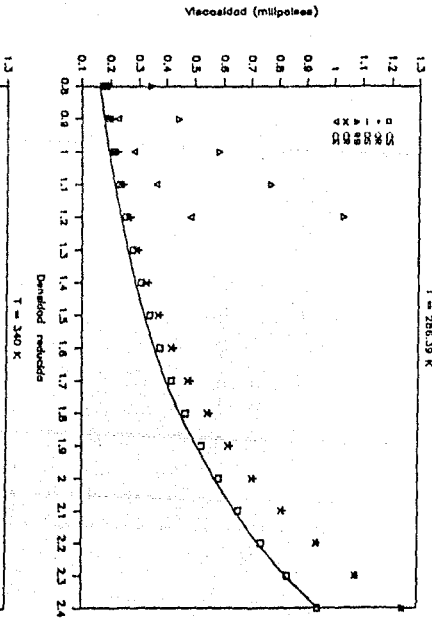


Gráficas 3,4,5. Comparación de los diversos métodos de evaluación de la viscosidad cortante para el sistema metano-etano para diversas temperaturas.

C2H6/CSH12 (75/25)  
T = 301,08 K



Gráficas 9,10,11. Comparación de los diversos métodos de evaluación de la viscosidad cortante para el sistema etano-pentano para diversas temperaturas.



Gráficas 6,7,8. Comparación de los diversos métodos de evaluación de la viscosidad cortante para el sistema metano-pentano para diversas temperaturas.

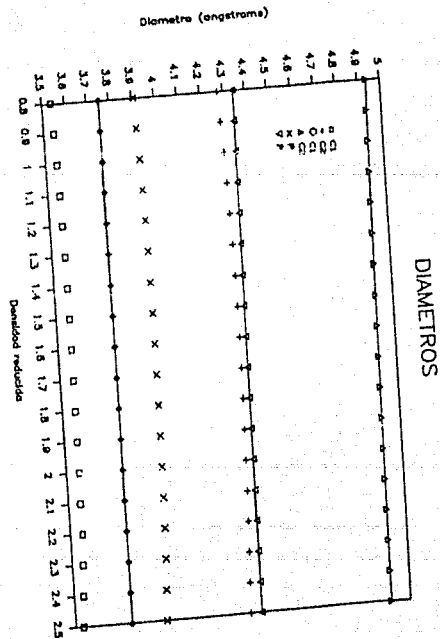
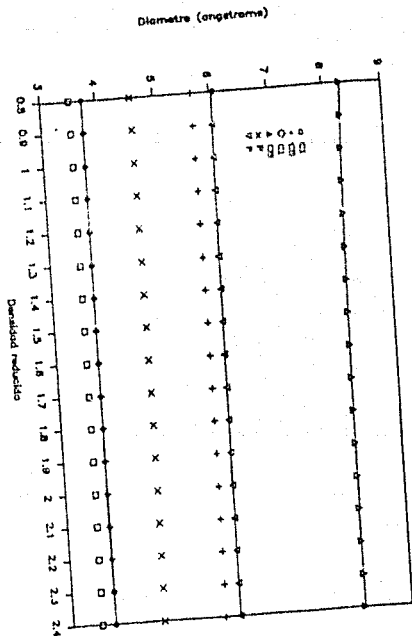
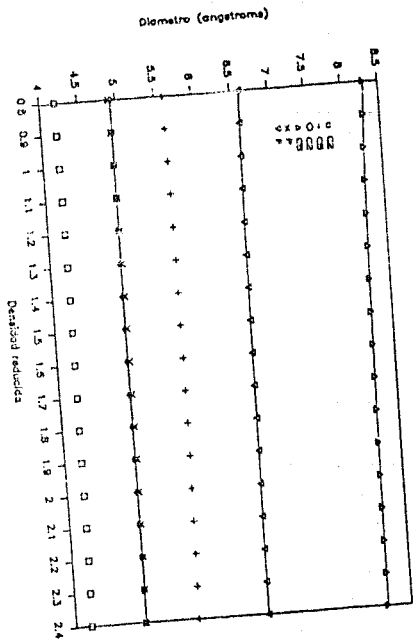


en RET para dicho modelo presentan una abrupta subida. Para entender este comportamiento, analizamos los valores de los diámetros que se utilizan para los modelos de la corrección. Las gráficas de los diámetros para los tres sistemas estudiados son las enumeradas con los valores 12, 13 y 14. En ellas la notación es la siguiente: C1 representa al metano, C2 al etano y C3 al pentano; P es el promedio de la mezcla correspondiente. Si los puntos están unidos con líneas, estos son los diámetros propuestos por Ely, en caso contrario, son los diámetros ya modelados utilizados por ODRET.

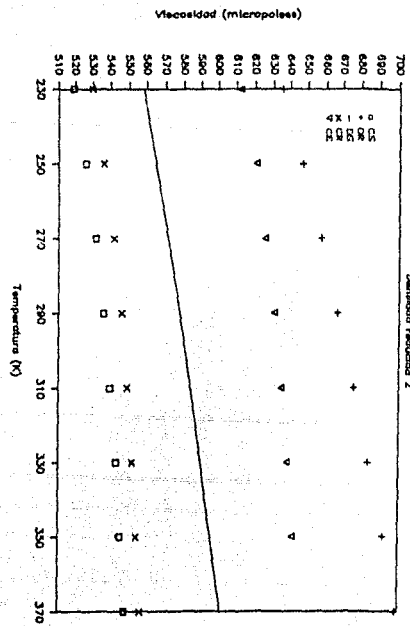
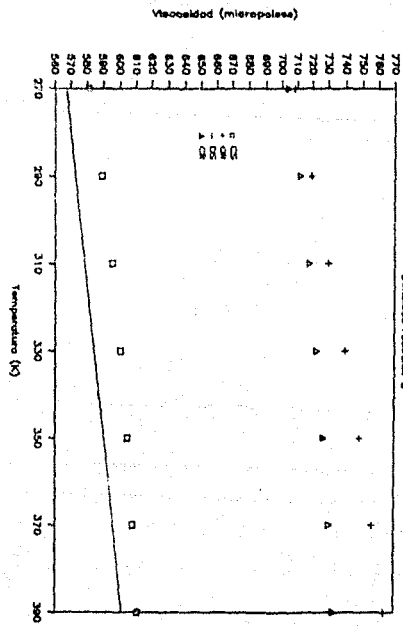
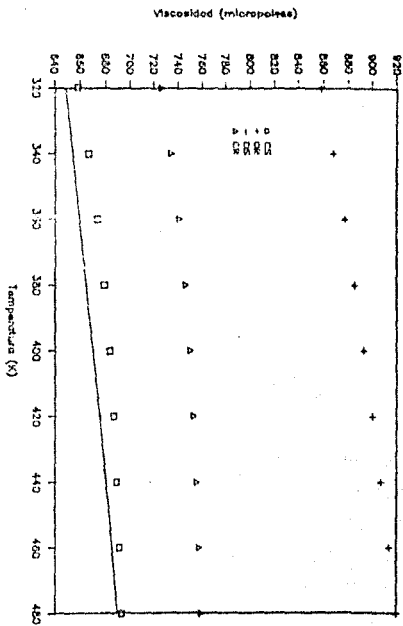
Como puede apreciarse, los diámetros propuestos por Ely son siempre mayores a los modelados. Esto necesariamente nos lleva a que el valor de  $nc^3$  ( $n$  es la densidad numérica), converge más rápidamente al valor de 1. Es en este valor donde el algoritmo de Carnahan-Starling, el cual es utilizado para evaluar la función de distribución radial en contacto, es divergente, comprendiéndose de esta manera el súbito incremento en los valores del modelo de Ely.

Por otro lado, el problema mencionado no se presenta en el modelo que proponemos. Este cumple con las propiedades esperadas para la corrección, para todo el intervalo de densidades mostrado en las gráficas.

Por último, se muestran las gráficas 15, 16 y 17, en donde se expone el comportamiento de la corrección de Enskog con la temperatura, a una densidad reducida de 2. En estas gráficas puede observarse una similitud en los resultados que se encuentran para este caso y los anteriores. Por ejemplo, encontramos que el método propuesto por Ely para la corrección de Enskog no puede proporcionar ningún valor para dos de los sistemas que son



Gráficas 12,13,14. Valores de los diámetros utilizados para calcular la corrección de Enskog por los dos métodos propuestos para los tres sistemas estudiados.



Gráficas 15,16,17. Comportamiento con la temperatura de la viscosidad cortante para los diferentes métodos de evaluación.

mostrados. Esto se debe a los mismos problemas que se mencionaron con anterioridad.

## CAPITULO SEIS

### CONCLUSIONES

Como se ha mostrado, la teoría revisada de Enskog con diámetros modelados (ODRET) da valores confiables para la viscosidad cortante en mezclas cuyos componentes son moléculas esféricas y con pocos grados de libertad internos. Como ventaja adicional, esto se logra con muy poca información de entrada. Si estos valores se comparan con los que se obtienen del modelo de la teoría de estados correspondientes (CSVM), las diferencias, con respecto a los valores experimentales, entre los resultados de ambas teorías no son diferentes. Esto se presenta cuando se toma la relación empírica de Dean y Stiel como referencia. Pero en cuanto estos modelos son utilizados en mezclas en donde los componentes tienen más grados de libertad, los valores que proporciona CSVM son mejores que los de ODRET. Esto se debe en gran parte a la información con la que trabajan ambas teorías. Ya que CSVM requiere adicionalmente de una ecuación de estado, una ecuación para la viscosidad del fluido de referencia, etc.

Sin embargo, cuando se requiere obtener un valor más confiable de la corrección de Enskog, ODRET ha mostrado ser una mejor herramienta, en comparación con el modelo de Ely. Entre las ventajas que se pueden señalar están las siguientes: ODRET puede abarcar un mayor intervalo de estados termodinámicos para realizar

la corrección; esta teoría ya no se restringe solamente a mezclas con componentes esféricos. Esto se debe a que la parte primordial en la corrección de Enskog es la diferencia  $\Delta\eta^{\text{ENSKOG}}$  y no los valores de cada uno de sus términos. Aquí es donde ODRET dá los mejores resultados.

Por último cabe señalar que la corrección no tiene un criterio para poder decidir cuando puede o no ser utilizada. De tal manera que no siempre se consigue un mejor valor de la viscosidad. Un caso concreto es el de la mezcla etano/pentano, en la cuál la corrección no siempre propociona mejores resultados.

## APÉNDICE

### DIÁMETROS MODELADOS

Método variacional (Rasiah-Stell) (37).

Para este caso, se supone que el potencial está dado por

$$u(r) = u^0(r) + \lambda w(r).$$

De la desigualdad de Gibbs-Bogolubov,

$$\int dx f \ln f \geq \int dx f \ln g,$$

cuando

$$\int dx f = \int dx g,$$

la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen es

$$A \leq A^0 + \frac{1}{2} \lambda \rho^2 \int g^0(r) w(r) dr^3, \quad (1)$$

donde  $A^0$  es la energía libre y  $g^0$  es la función de distribución radial del sistema con potencial  $u^0$ . Cuando se hace  $u^0 = u^{HS}$  y  $u = u^{LJ}$ , la desigualdad es

$$A^{LJ} \leq A^{HS} + \frac{1}{2} \lambda \rho^2 \int g^{HS}(r) w(r) dr^3, \quad (2)$$

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

El potencial que se ha elegido entonces muestra la siguiente estructura

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

donde  $\sigma$  y  $\epsilon$  son los parámetros de Lennard-Jones y  $c\sigma$  es el radio de la esfera dura. Denotaremos por  $c_0$  al valor que hace mínimo el

lado derecho de (2). Este es, en general, función tanto de la temperatura como de la densidad.

Para los cálculos, se reducen las variables de la siguiente manera,  $\rho^* = \rho\sigma^3$ ,  $d^* = c^3\rho^*$ ,  $T^* = kT/\varepsilon$  y  $y = r/c\sigma$ . De esta manera, la ecuación (2) puede escribirse como

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

donde

$$\psi(c, \rho^*, T^*) = \frac{\Lambda^0}{\rho k T^*} (c^3 \rho^*) + \frac{2\pi\rho^*}{c^3 T^*} \left[ I_A(c^3 \rho^*) + \left( \frac{1}{c^6} - 1 \right) I_B(c^3 \rho^*) \right]$$

y

$$I_A(c^3 \rho^*) = \int_0^\infty \left( \frac{4}{y^{12}} - \frac{4}{y^6} \right) g^0(y, c^3 \rho^*) y^2 dy$$

$$I_B(c^3 \rho^*) = \int_0^\infty \frac{4}{y^{12}} g^0(y, c^3 \rho^*) y^2 dy$$

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

Para  $g^0(y, c^3 \rho^*)$  se utilizaron los resultados de la ecuación de Percus-Yevick obtenidas por Throop y Bearman [43]. Para el cálculo de las integrales, se utilizaron las fórmulas dadas por Kozák y Rice [25], que es un ajuste de mínimos cuadrados a ellas.

Su resultado es

$$I_A(d^*) = -0.6021 - 0.3321d^* - 0.2052d^{*2} + 0.3558d^{*3}$$

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

Para el cálculo de la energía libre en exceso del sistema de esferas duras utilizaron de las posibilidades que estudiaron la aproximación de Padé hecha por Hoover y Ree [20] la cual es

$$\frac{A^{ex,0}}{\rho k T} = 2.094395d^* \frac{[1 - 0.23195214d^* + 0.02058281d^{*2}]}{[1 - 0.88645697d^* + 0.18120022d^{*2}]}$$

Con estos resultados, el diámetro  $c\sigma$  es función de la temperatura y de la densidad. Aunque cuando se toma el límite de



bajas densidades, la dependencia en la densidad desaparece [37].

## BIBLIOGRAFIA

1. L. Barajas, L. S. García-Colín, E. Piña, *J. Stat. Phys.*, 7, 161(1973)
2. H. van Beijeren, M. H. Ernst, *Phys. Lett. A*, 43, 357(1973); *Physica (Utrecht)*, 66, 437(1973); 70, 225(1973)
3. S. G. Brush, *Kinetic Theory*, vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1972
4. D. Burnett, *Proc. London Math. Soc.* 39, 385(1935); 40, 382(1935)
5. a) R. Castillo, M. López de Haro, E. Martina, *Int. J. of Therm.*, 7, 651(1986); b) Kinam, 7A, 61(1985); c) R. Castillo, S. Castañeda, por ser publicado en *J. Non-Equilibrium Thermophysics*, (1985)
6. J. I. C. Chang, F. S. S. Hwu, T. W. Leland, en *Equations of State en Engineering Research*, Advances in Chemistry Series, Vol 182, American Chemical Society, 1979
7. S. Chapman, T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge University, Cambridge, 1952
8. E. G. D. Cohen, en *Transport Phenomena in Fluids*, edited by H. J. M. Hanley, Dekker, New York, 1969
9. D. E. Dean, L. I. Stiel, *AIChE J.*, 11, 526(1965)
10. J. R. Dorfman, H. van Beijeren, en *Statistical Mechanics, Part B*, edited by B. J. Berne, Plenum Press, 1977
11. J. F. Ely, *J. Res. N.B.S.*, 86, 597(1981)
12. J. F. Ely, H. J. M. Hanley, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20,

13. J. H. Ferziger, G. H. Kaper, *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*, North-Holland, Amsterdam, 1972
14. H. S. Green, *The Molecular Theory of Fluids*, Interscience, New York, 1952
15. E. A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.*, 13, 253(1945)
16. H. J. M. Hanley, R. D. Carty, E. G. D. Cohen, *Physica*, 60, 322(1972)
17. S. Harris, *An Introduction to the Boltzmann Equation*, Holt, Rinehart and Wiston, 1971
18. D. L. Henderson, P. J. Leonard, in *Treatise on Physical Chemistry*, edited by D. L. Henderson, vol VIII B, Academic Press, New York, 1971
19. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis, R. B. Bird, *The Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1964
20. W. G. Hoover, F. H. Ree, *J. Chem. Phys.*, 49, 3209(1968)
21. R. T. Jacobsen, R. B. Stewart, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2, 757(1973)
22. J. A. Jossi, L. I. Stiel, G. Thodos, *AIChE J.*, 8, 59(1962)
23. J. Kestin, J. R. Dorfman, *A Course in Statistical Thermodynamics*, Academic Press, New York, 1971
24. J. M. Kincaid, R. F. Kayser, *Phys. Lett.*, 78A, 215(1980)
25. J. J. Kozak, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 48, 1226(1968)
26. J. W. Leach, Ph. D. Thesis, Rice University, Houston, Tex., 1967
27. J. W. Leach, P. S. Chapplear, T. W. Leland, *AIChE J.* 14, 568(1968)
28. T. W. Leland, P. S. Chapplear, J. W. Leach, *Am. Petrol. Inst.*

(sect. III), 46, 223(1968)

29. T. W. Leland, J. S. Rowlinson, G. A. Sather, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1447(1968)
30. R. D. Levine, R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, New York, 1974
31. M. López de Haro, E. G. D. Cohen, J. M. Kincaid, *J. Chem. Phys.*, 78, 2746(1983)
32. G. A. Mansoori, T. W. Leland, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 6, 320(1972)
33. P. D. Neufeld, A. R. Jansen, R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.*, 57, 1100(1972)
34. K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 7, 583(1939)
35. K. S. Pitzer, D. Z. Lippmann, R. F. Curl Jr., C. M. Huggins, D. E. Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 3433(1955)
36. T. M. Reed, K. E. Gubbins, *Applied Statistical Mechanics*, McGraw Hill, New York, 1973
37. J. Rasaiah, G. Stell, *Mol. Phys.*, 18, 249(1970)
38. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, *The properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 1978
39. P. Résibois, M. de Leonard, *Classical Kinetic Theory of Fluids*, John Wiley & Sons, 1977
40. P. Résibois, *Phys. Rev. Lett. A*, 40, 1409(1978); *J. Stat. Phys.*, 19, 593(1978); *Physica (Utrecht) A*, 94, 1(1978)
41. J. S. Rowlinson, *Liquids and Liquid Mixtures*, Plenum Press, New York, 1971
42. M. K. Tham, E. G. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, 55, 269(1971)
43. B. J. Throop, R. J. Bearman, *J. Chem. Phys.*, 42, 2408(1968)
44. R. L. Scott, en *Physical Chemistry, an Advance Treatise*,

edited by D. L. Henderson, vol VIII A, Academic Press, 1971

45. C. R. Wilke, J. Chem. Phys., 18, 517(1950)