

00362 1

2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**LA VISCOSIDAD VOLUMETRICA DE
FLUIDOS DENSOS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:
MAESTRIA EN CIENCIAS
(FISICA)**

**P R E S E N T A :
SUSANA CECILIA CASTAÑEDA LOPEZ**

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. ROLANDO CRISOSTOMO CASTILLO CABALLERO**

MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Este trabajo de Tesis fue realizado en el Instituto de Física de la UNAM, bajo la Dirección del Dr. Rolando C. Castillo Caballero, dentro del Programa de Investigación:

"Física Básica de Líquidos"

Parte de los resultados del presente trabajo se encuentran publicados en:

**"The Bulk Viscosity in Dense Fluids"
R. Castillo and S. Castañeda.
International Journal of Thermophysics, 9(3), 383, (1988).**

Dedico este trabajo de tesis a mis padres y a mi hijo Martín.

Agradezco al Dr. Rolando Castillo Caballero por la oportunidad y el apoyo que me ha brindado para la culminación de este trabajo, lo cual me ha permitido retomar el camino de la Ciencia.

Agradezco a mis padres y a la vida por esta segunda oportunidad

LA VISCOSIDAD VOLUMÉTRICA DE FLUIDOS DENSOS.

Resumen.

En este trabajo se describe un método para evaluar la viscosidad volumétrica de mezclas de fluidos densos. Dicho método se basa en cálculos obtenidos al utilizar la expresión proporcionada por la Teoría Revisada de Enskog para dicho coeficiente de transporte, modelando a las partículas del sistema con los diámetros efectivos de la teoría de líquidos de esferas duras (EDHST). Los cálculos se realizaron para diversas mezclas, en su mayoría hidrocarburos. Gran parte de estos resultados son de tipo predictivo debido a la falta de datos experimentales con los que se pudiera realizar una prueba de la precisión del método utilizado.

Entre los resultados obtenidos se encuentra que el cociente entre la viscosidad volumétrica y la viscosidad cortante obedece un principio de estados correspondientes con respecto a la densidad de masa reducida de la mezcla, n^* , observándose que en las regiones de alta densidad ($n^* > 0.7$), la viscosidad volumétrica es del mismo orden de magnitud que la viscosidad cortante. Se obtiene además, para el caso de fluidos monocomponentes, que existe una dependencia de la viscosidad volumétrica con el cuadrado de la densidad.

INDICE

	Página.	
Capítulo 1	La viscosidad volumétrica de fluidos densos.	1
	1.1 Objetivo.	1
	1.2 Aspectos históricos de la determinación de la viscosidad volumétrica.	3
Capítulo 2	Características generales de las determinaciones experimentales de la viscosidad volumétrica.	7
	2.1 Evaluación experimental de la viscosidad volumétrica utilizando la técnica de absorción del sonido.	7
	2.2 Evaluación experimental de la viscosidad volumétrica utilizando la técnica de dispersión de luz (Brillouin).	11
	2.3 Evaluación experimental de la viscosidad volumétrica utilizando simulaciones de dinámica molecular.	13
Capítulo 3.	La viscosidad volumétrica y la teoría cinética.	17
	3.1 La ecuación de Boltzmann.	17
	3.2 Generalización de la ecuación de Boltzmann a sistemas monocomponentes densos.	18
	3.3 Generalización del método de Enskog a mezclas fluidas.	20
	3.4 Solución a las ecuaciones cinéticas de RET en el régimen hidrodinámico. Método de Chapman-Enskog.	21
	3.5 Linealización para las ecuaciones cinéticas de RET.	25
	3.6 Expresión para la viscosidad volumétrica.	30
Capítulo 4.	Estudio numérico.	35
	4.1 Modelo para el sistema.	36
	4.2 Función de distribución radial.	38
	4.3 Diámetro molecular efectivo.	40
	4.4 Descripción del programa de cómputo.	42
	4.5 Sistemas bajo estudio.	43
	4.6 Resultados y discusión.	45
	4.7 Conclusiones.	47
Capítulo 5.	Fundamentos teóricos del espectro de Rayleigh-Brillouin.	49
	5.1 Espectro de Rayleigh-Brillouin.	49
	5.2 Fluctuaciones hidrodinámicas para un sistema monocomponente.	51
	5.3 Fluctuaciones hidrodinámicas para mezclas binarias.	55
Apéndice A.	La viscosidad volumétrica y los procesos de relajamiento.	60
Bibliografía.		67

Capítulo 1

La viscosidad volumétrica de fluidos densos.

1.1 Objetivo.

El objetivo del presente trabajo fue estudiar las características generales de la viscosidad volumétrica en sistemas monocomponentes y mezclas binarias de fluidos densos. Para tal fin se realizó un estudio numérico utilizando la expresión proporcionada por la Teoría Revisada de Enskog (del inglés, RET) para dicho coeficiente de transporte. La teoría de Enskog es una teoría de esferas duras que para aplicarse en fluidos reales, requiere del cálculo de diámetros moleculares que caractericen al sistema. Las partículas que conforman a un fluido real interactúan bajo una ley que puede aproximarse con un potencial modelo. En este trabajo el modelo utilizado para caracterizar la interacción entre las moléculas del fluido fue el potencial de Lennard-Jones (12-6). Para asignar un diámetro efectivo a las moléculas que interactúan vía un potencial de Lennard-Jones, se utilizó la teoría de los líquidos. En esta teoría se muestra que en el régimen de alta densidad existe un criterio para asignar un diámetro efectivo a la molécula. Este diámetro será dependiente del estado termodinámico del sistema. Al procedimiento de asignar un diámetro efectivo y utilizar RET, se le llamará a lo largo de este trabajo por sus siglas en inglés "EDHST" (Effective-Diameter Hard-Sphere Theory). Algunas de las predicciones teóricas obtenidas en este estudio numérico para el caso de sistemas monocomponentes se compararon con un escaso grupo de medidas experimentales registradas desde 1960

hasta la fecha. Los resultados obtenidos en este estudio numérico en el caso de mezclas binarias de fluidos densos, son de tipo predictivo debido a la falta de resultados experimentales que permitieran efectuar una evaluación de la precisión de EDHST.

En la siguiente sección de este capítulo se describen las principales dificultades que han acompañado históricamente a la determinación de la viscosidad volumétrica de los fluidos. Como allí se señala, dichas dificultades tienen lugar tanto en la definición conceptual como en la evaluación experimental del coeficiente de transporte en cuestión.

En el capítulo 2 de este trabajo se proporcionan las características más importantes sobre la evaluación experimental de la viscosidad volumétrica, describiendo a grandes rasgos las técnicas experimentales empleadas y el grado de exactitud de los resultados obtenidos con su utilización.

El capítulo 3 del presente trabajo tiene como objetivo dar una descripción de la Teoría Revisada de Enskog (RET) que es una generalización de la ecuación de Boltzmann (sistema diluido) al caso de un fluido denso de esferas duras, en el marco de la Teoría Cinética. La expresión obtenida por RET para la viscosidad volumétrica está dada en términos de los parámetros moleculares que caracterizan al sistema cuando se resuelve la ecuación linealizada de Enskog. Este procedimiento y la expresión mencionada se proporcionan en las secciones 3.4 a 3.6 de dicho capítulo.

En el capítulo 4 se describe la metodología seguida en el estudio numérico, presentando los detalles técnicos generales que muestran cómo se evaluó la viscosidad volumétrica y los resultados obtenidos. En vista de que la mayor parte de estos resultados son de tipo predictivo, debido a la falta de reportes experimentales, se propone como trabajo subsecuente al presente el realizar mediciones experimentales de la viscosidad volumétrica para fluidos densos, utilizando la técnica de dispersión de luz (Brillouin). Esta técnica experimental se describe en la sección 2.2 de este trabajo y sus fundamentos teóricos se presentan en el capítulo 5, para un sistema monocomponente y para el caso de mezclas binarias.

1.2 Aspectos históricos de la determinación de la viscosidad volumétrica.

La viscosidad volumétrica, κ , es el coeficiente de transporte relacionado con los procesos de dilatación y de compresión ocurridos en el seno de un fluido. Este hecho queda descrito en la ecuación de balance de momento de la mecánica de fluidos^(1,13),

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u u + \vec{P}) = 0 \quad (1.2.1)$$

donde ρ es la densidad del sistema, $u = u(x, y, z, t)$ es la velocidad en el fluido (la velocidad promedio local del sistema), y \vec{P} , el flujo de momento, esta dada por el tensor de presión⁽²⁾:

$$\vec{P} = p \vec{I} - 2\eta \overset{0}{\nabla} u - \kappa (\nabla \cdot u) \vec{I} \quad (1.2.2)$$

donde \vec{I} es el tensor unitario, $\overset{0}{\nabla} u$ denota a la parte simétrica, sin traza de ∇u , p es la presión termodinámica y η es la viscosidad cortante. De esta relación se observa que la viscosidad volumétrica tiene lugar en aquellos procesos para los que $\nabla \cdot u \neq 0$, es decir, cuando el fluido es incompresible

La evaluación experimental de la viscosidad volumétrica está ligada a los avances alcanzados en el campo de la experimentación acústica⁽³⁾. Cuando una onda de sonido se propaga en el seno de un fluido, la densidad, la presión y la temperatura de un elemento del mismo variarán en el tiempo. La amplitud de esta onda decae exponencialmente con la distancia⁽⁴⁾ debido a la aparición de un proceso de absorción entre la onda y el medio, debido al intercambio de calor y de momento entre la perturbación acústica y el sistema. Hacia 1845 Stokes dedujo una fórmula para la absorción de la energía acústica en fluidos viscosos^(5,6), en la que se establecía que el coeficiente de atenuación, α , de ondas ultrasónicas en un fluido dependía únicamente de la viscosidad cortante. Posteriormente, y junto con Kirchoff, Stokes obtiene para α ^(5,19,20):

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho C^3} \left(\frac{4}{3}\eta + \frac{\lambda(\gamma - 1)}{C_p} + \kappa \right) \quad (1.2.3)$$

donde f es la frecuencia de las ondas ultrasónicas, ρ es la densidad del medio, C es la veloci-

dad de propagación del sonido en el fluido, λ es la conductividad térmica, γ es el cociente de calores específicos C_p y C_v , a presión y volumen constantes, respectivamente. De esta forma, la relación de Stokes-Kirchhoff establece que la absorción del sonido para una onda de frecuencia f tiene su origen en tres efectos acumulativos que son: los debidos a esfuerzos cortantes, relacionados con la viscosidad cortante; los correspondientes a la transmisión del calor, dados por la conductividad térmica; y aquellos originados por la compresión y la rarefacción, es decir, vinculados con la viscosidad volumétrica. Como Stokes carecía de valores experimentales para la viscosidad volumétrica, optó por asignarle el valor de cero, sin embargo reconoció que tal afirmación carecía de una justificación teórica cuando el sistema en cuestión no fuese un gas ideal monoatómico^(7,10). El sentir de Stokes se reflejó casi cincuenta años después cuando se observó que las medidas experimentales para la absorción del sonido discrepaban de las predicciones teóricas. En particular, Duff^(5,8) señaló que el coeficiente de absorción del sonido para el aire era de $4.2 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$ cuando la frecuencia de la onda era de 6800 Hz, mientras que su valor calculado con la teoría clásica de Stokes era de $0.62 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$. Es decir, el valor predicho era mucho menor que el hallado experimentalmente, con una diferencia de $3.6 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$, equivalente a una diferencia porcentual, con respecto al valor experimental, del orden del 85%. Se sugirió entonces que tal discrepancia podía estar ocasionada por un intercambio de calor debido a radiación solar. Sin embargo, Rayleigh^(5,9) evaluó tal efecto en el aire, encontrando que era del orden de $1.2 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$ y que no representaba el total de la discrepancia. Justo en este punto es donde surge históricamente la evaluación de la viscosidad volumétrica ya que tal diferencia se asociaría entonces con los efectos de cambios en densidad ocurridos en el aire (compresión y rarefacción). Para obtener dicho coeficiente de transporte se le despejaba de la relación (1.2.3) (de Stokes-Kirchhoff), es decir:

$$\kappa = \frac{\alpha}{f^2} \frac{\rho C^3}{2\pi^2} - \left(\frac{4}{3} \eta + \frac{\gamma - 1}{C_p} \lambda \right) \quad (1.2.4)$$

midiendo el factor de atenuación sónica α por medio de la técnica de eco de pulsos^(17,18,19).

La detección de las discrepancias observadas entre los valores teóricos y experimentales de la atenuación de sonido dió lugar a la aparición de varias teorías que trataron de explicar el hecho. Para el caso de fluidos poliatómicos los autores Herzfeld y Rice⁽¹¹⁾ parten de suponer

que los procesos de relajamiento molecular originan la atenuación del sonido, obteniendo una expresión para el intercambio de energía entre los grados traslacionales y los grados internos de libertad (rotacionales y vibracionales) de las moléculas del sistema. La atenuación del sonido se calculó entonces a partir de la solución a primer orden para dicha expresión. La comparación entre los valores predichos con esa teoría y los resultados experimentales de Neklepajew^(11,12) resultaba satisfactoria aunque, como los autores señalan en su reporte, carecían de medidas experimentales confiables que pudieran utilizarse como probatorias de su análisis.

Como se muestra en el Apéndice A de esta tesis, la termodinámica lineal fuera del equilibrio⁽¹³⁾ explica fenomenológicamente la absorción del sonido a bajas frecuencias. Con bajas frecuencias se hace referencia a procesos para los que $\omega\tau \ll 1$, donde ω es la frecuencia asociada a la perturbación (la onda sonora) que tiene lugar en el sistema y que origina su estado fuera del equilibrio, y τ es el tiempo de relajamiento asociado al proceso irreversible de absorción del sonido, es decir, el tiempo en el cual el sistema relaja a un nuevo estado de equilibrio. A partir de esta teoría se obtiene una expresión para el factor de atenuación del sonido en fluidos que contiene a la parte clásica de Stokes-Kirchhoff y que incluye a la viscosidad de relajamiento (ver expresión A.16 de dicho apéndice). Esta viscosidad es la que realmente representa los efectos vinculados con los procesos de relajamiento moleculares durante la absorción del sonido, dejando a la viscosidad volumétrica su carácter de coeficiente de transporte, independiente de cualquier interpretación en términos de aquellos procesos de relajamiento inducidos por el intercambio de energía entre los grados de libertad externos e internos. Cabe señalar que el análisis mostrado en el apéndice A se realiza para el caso simple en el que solamente se considera la existencia de un único proceso de relajamiento en el sistema, sin considerar efectos cruzados entre los procesos de transporte y el proceso de relajamiento. Un análisis más general en el cual se considera que los procesos de transporte molecular y los procesos de relajamiento inducidos en el fluido están relacionados por los coeficientes viscorreactivos dados en la teoría de Onsager-Curie⁽¹³⁾, se encuentra en los trabajos de García-Colín et al^(14,15,16) para el caso de sistemas poliatómicos en los que ocurre una reacción química.

En general puede afirmarse que para fluidos poliatómicos, la atenuación del sonido tiene lugar mediante dos clases diferentes de procesos de relajamiento⁽⁴⁾:

- 1.- Un proceso de relajamiento térmico como el señalado por Herzfeld y Rice, en el que la

energía total del fluido se distribuye entre los grados de libertad externos (traslacionales) de las moléculas y entre sus grados de libertad internos (rotacionales y vibracionales).

2.- Un proceso de relajamiento estructural, asociado con la viscosidad volumétrica, en el que la onda de sonido perturba el arreglo espacial local de las moléculas.

Por tanto es claro afirmar, a partir del análisis dado por la teoría del relajamiento molecular (ver apéndice A), que es imposible obtener una evaluación experimental confiable de la viscosidad volumétrica en fluidos poliatómicos mediante la técnica experimental de absorción del sonido, utilizando el método de sustracción mencionado (1.2.4) debido a que la absorción sónica tiene diversos orígenes en este tipo de sistemas. Dicho método de sustracción para evaluar la viscosidad volumétrica sólo es válido en sistemas monoatómicos en los que, incluso, la comparación entre distintas fuentes experimentales arroja diferencias entre los valores de este coeficiente de transporte del orden del 40%⁽¹⁷⁾.

Capítulo 2

Características generales de las determinaciones experimentales de la viscosidad volumétrica.

2.1 Evaluación experimental de la viscosidad volumétrica utilizando la técnica de absorción del sonido.

Como ya fue mencionado en el capítulo anterior, la mayoría de las mediciones experimentales de la viscosidad volumétrica para fluidos reales se han efectuado a partir de los resultados obtenidos con estimaciones de atenuación del sonido. Estas mediciones son escasas e inexactas debido a que el valor de la viscosidad volumétrica se calcula a partir del exceso de la absorción del sonido medida con respecto a su valor clásico, el cual involucra únicamente a los efectos de la viscosidad cortante y a los de la conductividad térmica^(6,7). Las viscosidades volumétricas evaluadas de esta forma son bastante inciertas ya que el exceso de absorción del sonido tiene diversas fuentes para el caso de sistemas poliatómicos⁽⁴⁾.

Actualmente los datos experimentales de la viscosidad volumétrica obtenidos con la técnica de absorción del sonido están limitados a unos cuantos fluidos, muchos de ellos monoatómicos y, en general, en regiones cercanas ya sea al punto triple o al punto crítico. En este sentido pueden citarse los trabajos de Cowan et al^(17,18,19) para el argón, kriptón y xenón para estados muy

cercanos al punto crítico. En lo que respecta al punto triple se tienen los trabajos de Malbrunot et al⁽²⁰⁾ y de Mikhailenko⁽²¹⁾ para el argón, kriptón y xenón, los de Galt⁽²²⁾ y Naugle y Squire⁽²³⁾ para el argón, todos ellos reportando un único valor de la viscosidad volumétrica. El trabajo de Madigosky⁽²⁴⁾ es de las pocas referencias disponibles que no está limitada a alguna de las regiones mencionadas y que proporciona valores para la viscosidad volumétrica del argón en el intervalo de densidades de 0.5 a 1.0 g/cm³ y a una temperatura de -38.6 °C, por lo que, como se señala en el capítulo 4 de esta tesis, fue utilizado como fuente de comparación para la primera parte del estudio numérico realizado.

El instrumento más popular para medir el factor de atenuación del sonido es el interferómetro sónico, concebido originalmente por Pierce⁽⁹⁾. En una versión más moderna, utilizada por Litovitz y Carnevale⁽²⁵⁾, este aparato consiste de un cilindro de acero inoxidable que tiene en su interior un pistón movable. El cilindro contiene al líquido que es el sistema en el que han de realizarse las medidas de atenuación sónica. Un cristal de cuarzo, sujeto al cilindro, funciona como oscilador al ser excitado por una señal eléctrica. Dicho oscilador juega el papel tanto de transmisor como de receptor de la señal, por lo que a esta técnica se le ha denominado también como de eco de pulsos. Tras la excitación del cristal de cuarzo se genera un pulso ultrasónico que viaja a través del líquido, reflejándose en una superficie movable, sujeta al pistón, y puesta para tal fin. El pulso regresa al oscilador, midiéndose entonces los cambios en la señal eléctrica con un microamperímetro. La distancia entre el cristal y la superficie reflectora puede variar mediante la utilización de un tornillo micrométrico. Como fue referido en el capítulo anterior, la viscosidad volumétrica se determina entonces a partir del método de sustracción de la absorción clásica⁽²⁰⁾, descrito en la sección 1.2 de este trabajo.

A continuación se proporciona una relación de las características más importantes obtenidas en las investigaciones experimentales para la viscosidad volumétrica que utilizan la técnica de absorción del sonido.

1.- En el trabajo de W. M. Madigosky⁽²⁴⁾ se obtiene la viscosidad volumétrica del argón, utilizando la técnica de eco de pulsos, a una temperatura de -38.6 °C y en el intervalo de densidades de 0.5 a 1.0 g/cm³. El autor reporta una incertidumbre experimental del coeficiente de transporte en cuestión que va del 80% para bajas densidades, hasta un 10% en densidades altas, sin hacer referencia a la incertidumbre asociada a cada dato. El aspecto más significativo de

este reporte es la observación de una dependencia cuadrática con la densidad para la viscosidad volumétrica. Los valores experimentales mencionados se enlistan a continuación y, como ya fue señalado, se utilizan como fuente de comparación en una parte del presente estudio numérico.

ρ (Densidad) (g/cm ³)	$10^4 \kappa$ (Viscosidad Volumétrica) (poise)	
0.508	0.9	
0.694	2.9	(Ref. 24).
0.812	3.3	
0.896	4.4	
0.958	4.8	
1.008	5.6	

El ajuste de una parábola a los resultados experimentales mencionados (mediante la técnica de mínimos cuadrados) proporciona la siguiente expresión:

$$10^4 \kappa = -0.573 + 0.533\rho + 5.5\rho^2 \quad (2.1.1)$$

con un coeficiente de correlación de 0.993.

II.- En los experimentos de Cowan et al^(17,18,19) se utiliza también la técnica de eco de pulsos, obteniendo la viscosidad volumétrica del argón, del kriptón y del xenón líquidos, en regiones cercanas al punto crítico de cada sistema. Por esta razón no pudieron ser utilizados como comparación para los resultados del presente estudio numérico. Sin embargo estos trabajos proporcionan, por un lado, información sobre la precisión relacionada con la utilización de dicha técnica experimental y, por otro lado, algunas características de dicho coeficiente de transporte en esas regiones. A continuación se enlistan las principales características de estos reportes, haciendo referencia, en cada caso, del sistema de estudio:

1.) Tanto para el argón⁽¹⁷⁾, kriptón⁽¹⁸⁾ y xenón⁽¹⁹⁾ las mediciones del cociente del coeficiente de absorción del sonido, α , y la frecuencia f de las ondas sónicas, se efectuaron con respecto a la presión del sistema, a lo largo de isoterms. A partir de la relación (1.2.4) se puede observar que la confiabilidad en las mediciones experimentales de la viscosidad volumétrica depende de las incertidumbres asociadas a cada una de las variables involucradas en el método

de sustracción de la técnica acústica. Cowan et al reportan como valores máximos para dichas incertidumbres^(17,18,19): un 3% para el término (α/f^2) , 3% para $\rho C^3/2\pi^2$, 5% para la viscosidad cortante η , y 10% para el término $\lambda(\gamma - 1)/C_p$. Por tanto, el cálculo experimental de la viscosidad volumétrica tendrá asociada una incertidumbre máxima del orden del 20%, debida a dichos factores.

2.) Para los tres gases nobles analizados, los autores reportan que el valor de la viscosidad volumétrica aumenta en regiones cercanas al punto crítico. Se afirma además que la estimación del coeficiente de absorción del sonido, α , es poco confiable en dichas regiones debido a la inestabilidad presente en cada uno de dichos sistemas al tratar de alcanzar su equilibrio. Esto origina una gran incertidumbre en la determinación de la viscosidad volumétrica en las vecindades del punto crítico.

3.) Para el argón⁽¹⁷⁾ se observa que la viscosidad volumétrica es función de la densidad y de la temperatura en el intervalo de 90 a 150 K. Se observa además que, a lo largo de la curva de vapor saturado, el cociente de la viscosidad volumétrica y de la viscosidad cortante, κ/η , es proporcional a $(T_c - T)^{-\frac{1}{2}}$, en el intervalo de temperaturas de 90 a 140 K.

4.) En el caso del argón⁽¹⁷⁾ se observa que el valor de α/f^2 permanece constante con respecto a la variación de la frecuencia f . Esto deja de ser válido cuando f toma valores menores a 35 MHz y, en especial, en las cercanías al punto crítico. Los autores señalan que estas desviaciones de un valor constante para dicho cociente no son atribuibles a proceso de relajamiento alguno y son indicativas de grandes fluctuaciones en la región cercana al punto crítico^(26,27).

5.) En los tres sistemas se cumple que el cociente entre la viscosidad volumétrica y la viscosidad cortante, κ/η , obedece un principio de estados correspondientes con respecto a la densidad reducida. En el caso del xenón⁽¹⁹⁾ el cociente κ/η depende de la temperatura y de la densidad, sin que se concluya que exista una dependencia de este estilo para la viscosidad volumétrica.

6.) Para el caso del xenón⁽¹⁹⁾ se observa que a lo largo de la curva de vapor saturado y en una región cercana al punto triple, el valor de la viscosidad volumétrica, κ , decrece conforme disminuye la densidad ρ , llegando a un valor mínimo en $\rho=2.8 \text{ g/cm}^3$. A partir de ese valor en la densidad, κ aumenta por la cercanía con el punto crítico.

2.2 Evaluación experimental de la viscosidad volumétrica utilizando la técnica de dispersión de luz (Brillouin).

Cuando se conocen los valores de la conductividad térmica y la viscosidad cortante de un líquido, se puede determinar experimentalmente la viscosidad volumétrica del mismo utilizando la técnica isoentrópica de dispersión de luz con la que se mide el ancho, Γ , de la línea de Brillouin. El espectro de Rayleigh-Brillouin se origina por fluctuaciones en la densidad ocurridas en el medio. La evaluación teórica de la distribución de intensidades de la luz dispersada por el sistema se obtiene a partir del método convencional del análisis de fluctuaciones partiendo de la linealización para las ecuaciones de la hidrodinámica^(28,29,37), encontrándose el triplete formado por una línea central o de Rayleigh, dada por una lorentziana y el par de líneas de Brillouin, situadas una a cada lado del pico central de Rayleigh. La fundamentación teórica del análisis de las fluctuaciones hidrodinámicas para obtener el espectro Rayleigh-Brillouin se describe en el capítulo 5 de esta tesis para el caso de un sistema monocomponente, sección 5.2, y de una mezcla binaria, sección 5.3.

Las frecuencias correspondientes al doblete de Brillouin son:

$$f = \pm \frac{kC}{2\pi} \quad (2.2.1)$$

donde C es la velocidad del sonido y k es el vector de onda:

$$k = \frac{4\pi n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda_0} \quad (2.2.2)$$

y donde n es el índice de refracción de la muestra, λ_0 es la longitud de onda para la radiación incidente en el vacío, y θ es el ángulo de dispersión.

Cuando una onda de sonido viaja en el seno de un fluido monocomponente, el ancho, Γ , de las líneas de Brillouin, a la mitad de su máximo, están dados por (ver sección 5.2):

$$\Gamma = \frac{k^2}{2\pi\rho} \left[\frac{(\gamma - 1)}{C_p} \lambda + \frac{4}{3} \eta + \kappa \right] \quad (2.2.3)$$

donde ρ es la densidad del sistema, γ es el cociente de calores específicos, C_p es el calor específico

a presión constante, λ es la conductividad térmica, η es la viscosidad cortante y κ es la viscosidad volumétrica. Teniendo el valor experimental de Γ así como el resto de las propiedades termodinámicas involucradas en (2.2.3), se despeja el valor de κ . En el caso de un sistema formado por una mezcla binaria el espectro de Brillouin tendrá el correspondiente valor de Γ , dado por la expresión (5.3.11.b) (capítulo 5) que involucra, además de las propiedades del sistema relacionadas en (2.2.3) y, entre otras, el coeficiente de difusión, D , la variación del potencial químico con respecto a la concentración, a temperatura y presión constantes, $\left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{T,p}$, de la mezcla, etc. Nuevamente la viscosidad volumétrica ha de obtenerse al despejarla en la expresión para Γ . El arreglo experimental⁽⁷¹⁾ utilizado para medir el espectro de dispersión de Brillouin es aquel en el cual se toma la salida de un láser de longitud de onda conocida para hacerla incidir sobre una celda que contiene la muestra a analizar en su espectro de dispersión. La luz dispersada por la muestra se enfoca con la ayuda de una lente hacia una apertura (pinhole) y de allí es enviada a un polarizador para seleccionar cierta componente polarizada. Entonces, dicha componente se collima con una lente hacia un interferómetro Fabry-Perot. La salida del interferómetro se envía hacia una segunda apertura con la ayuda de una segunda lente y, posteriormente, se hace incidir a un tubo fotomultiplicador. La salida digital del fotomultiplicador se conecta a un sistema estabilizador DAS-10 el cual está conectado además por una interfase al interferómetro, a un generador de voltaje de rampa y también, a un sistema computarizado para efectuar el análisis de las cuentas⁽⁷¹⁾. Cabe señalar que esta técnica de medición para evaluar κ es, posiblemente por su naturaleza, más exacta que la utilizada en medidas de atenuación del sonido, ya que en esta última no se toma en cuenta la presencia de procesos de relajamiento ajenos al proceso de transporte vinculado con la viscosidad volumétrica y que pueden tener lugar en sistemas poliatómicos como se muestra en el apéndice A⁽¹³⁾. En este sentido puede hacerse mención de las observaciones de tipo comparativo existentes en la literatura, entre las medidas experimentales de la viscosidad volumétrica para el xenón, obtenidas por un lado con la técnica de absorción del sonido⁽¹⁹⁾ y, por el otro, con la técnica de dispersión de luz (Brillouin)⁽²⁹⁾. Esta comparación⁽¹⁹⁾ muestra el mismo patrón de comportamiento para dicho coeficiente de transporte en las cercanías del punto crítico, cuando se utilizan ambas técnicas experimentales. Sin embargo, los valores obtenidos con la técnica de absorción del sonido⁽¹⁹⁾ son, aproximadamente 40% mayores a los reportados por mediciones que utilizan técnica de

dispersión de luz (Brillouin)⁽²⁹⁾.

En lo que respecta a las mediciones experimentales obtenidas para la viscosidad volumétrica utilizando la técnica de detección del ancho de la línea del espectro de Brillouin^(28,67), se mencionan a continuación las características relevantes de los trabajos existentes en la literatura.

1.- La viscosidad volumétrica reportada por Barahudin et al⁽²⁹⁾, utilizando la técnica isoentrópica para la determinación del ancho de la línea de Brillouin, puede resumirse en los siguientes puntos:

1.- Los sistemas analizados son, nuevamente, el argón, el kriptón y el xenón. Las regiones termodinámicas del análisis son cercanas al punto triple y al punto crítico, para los tres sistemas.

2.- Para el argón los autores reportan una gran concordancia con las medidas de la técnica ultrasónica, dadas por Cowan et al⁽¹⁷⁾.

3.- Los autores reportan la existencia de un comportamiento tipo estados correspondientes para la viscosidad volumétrica, acorde con las predicciones experimentales de la técnica ultrasónica^(17,18,19).

II.- En el trabajo de Carone et al⁽⁷²⁾ se comparan los resultados experimentales de absorción del sonido y el espectro de dispersión de luz para el tetracloruro de carbono, reportando que para frecuencias sónicas menores a 600 Milz, la viscosidad volumétrica es aproximadamente del mismo orden de magnitud que la viscosidad cortante.

III.- El trabajo de Goodman et al⁽⁷³⁾ reporta que la viscosidad volumétrica, κ , de la forma indicada es significativamente mayor a la viscosidad cortante, η , en regiones de frecuencia hipersónica. Los experimentos de este trabajo se realizan en un intervalo de temperaturas para el sistema que van de los 5 a los 100 °C, encontrando que $\kappa \approx 4\eta$.

2.3 Evaluación experimental de la viscosidad volumétrica utilizando simulaciones de dinámica molecular.

La dinámica molecular utiliza métodos de simulación por computadora con el fin de calcular las propiedades termodinámicas del sistema bajo estudio. Dicha estimación se efectúa mediante un proceso de seguimiento para las posiciones y las velocidades de las N partículas que constituyen al sistema. Éste se localiza en una caja cuyas dimensiones son condiciones a la frontera

periódicas para la posición de cada uno de sus constituyentes. N está limitado por la capacidad en memoria de la computadora a utilizar y generalmente es menor a 10^3 . Las trayectorias de las partículas se obtienen a partir de la integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton en las que se incluye la ley de interacción entre partículas, F_i . El tiempo macroscópico durante el cual han de ocurrir las interacciones de los componentes del sistema dependerá de su estado termodinámico inicial (temperatura, T , densidad, ρ), de la masa de cada partícula, m ; y de la ley de interacción⁽³³⁾ entre ellas. Las variables termodinámicas como son la energía, la temperatura y la presión, son variables que pueden expresarse como funciones de las posiciones y velocidades de las partículas a partir de la Mecánica Estadística⁽³²⁾. Por lo tanto, las simulaciones de dinámica molecular permiten obtener propiedades termodinámicas a través del cálculo de promedios en tiempo y posición de dichas funciones^(31,34).

Green y Kubo⁽³⁷⁾ propusieron que los coeficientes de transporte pueden ser escritos como integrales evaluadas sobre la función de correlación en el tiempo:

$$C(t) = \langle A(0)A(t) \rangle = \int \dots \int dpdq A(p, q; 0) A(p, q; t) f(p, q) \quad (2.3.1)$$

donde t es el tiempo, $p = p(t)$ y $q = q(t)$ representan las coordenadas de momento y de posición necesarias para describir al sistema en el espacio fase. $A(p, q; t)$ es la función arbitraria del espacio fase sobre la que se desea obtener la correlación en el tiempo y $f(p, q)$ es la función de distribución en el espacio fase para el sistema en equilibrio. Por definición $C(t)$ evalúa las fluctuaciones que ocurren en el sistema con respecto al estado de equilibrio y juega en la Mecánica Estadística del No Equilibrio el mismo papel que la función de partición en la Mecánica Estadística del Equilibrio, con la excepción de que ésta última es única para ese estado, mientras que fuera de dicho estado, habrá de determinarse la función de correlación en el tiempo para cada proceso de transporte en particular⁽³⁸⁾.

Cualquiera que sea la función $A(p, q; t)$ elegida, la evaluación exacta de $C(t)$ requerirá de la solución de las ecuaciones de movimiento para cada una de las partículas en el sistema promediando sobre un conjunto representativo (ensamble) de equilibrio. Las técnicas de la dinámica molecular en el equilibrio permiten efectuar la integración numérica de las ecuaciones de movimiento con el objeto de evaluar la función de correlación en el tiempo. En tales condi-

ciones se utilizan las integrales de Green-Kubo para obtener las expresiones para los coeficientes de transporte que, en el caso de la viscosidad volumétrica es⁽³⁴⁾:

$$\kappa = \frac{1}{9Vk_B T} \int_0^\infty dt \sum_a \sum_b \langle J^{aa}(0) J^{bb}(t) \rangle \quad (2.3.2)$$

donde V es el volumen del sistema, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Los superíndices a y b toman los valores de las coordenadas x , y y z . El término $J^{aa}(t)$ está dado por:

$$J^{aa}(t) = \sum_{j=1}^N \frac{1}{m} p_{ja}(t) p_{ja}(t) + \sum_{j=1}^N r_{ja}(t) F_{ja}(t) - pV \quad (2.3.3)$$

donde $p_{ja}(t)$ es la componente a del momento para la partícula j -ésima, mientras que r_{ja} y F_{ja} son, respectivamente, las correspondientes componentes de la posición y de la fuerza que actúa sobre dicha partícula y p es la presión del sistema.

Existen pocas fuentes de datos para la viscosidad volumétrica en las que se han utilizado simulaciones de dinámica molecular. Estas fuentes se limitan al estudio de un sistema mono-componente, el argón, en determinadas regiones de densidad y temperatura. A continuación se proporcionan las características más importantes de los estudios relacionados a este tema.

I.- El trabajo de Levesque, Verlet y Kurkijarvi⁽³⁶⁾ es el primero en el que se evalúa la viscosidad volumétrica mediante la aplicación de las técnicas de estudio de la dinámica molecular, proporcionando una sola medida correspondiente al punto triple. Estos autores reportan un valor muy pequeño para la viscosidad volumétrica y el cociente $\kappa/\eta = 0.26 \pm 0.05$.

II.- La única fuente de datos obtenida con dinámica molecular que abarca regiones más amplias en temperatura (aproximadamente 80-300 K), para tres valores de la densidad de masa (1.311, 1.414, 1.485 gcm^{-3}), es la correspondiente a Borgelt et al⁽⁴⁰⁾ para el argón. Estos valores fueron utilizados posteriormente por Castillo et al⁽⁴¹⁾ para comparar los resultados obtenidos para la viscosidad volumétrica proporcionada por la teoría Revisada de Enskog. El objetivo de llevar a cabo la comparación mencionada (que también fue realizada en forma similar para la conductividad térmica y la viscosidad cortante) fue el de evaluar con EDIST cuál de los diámetros efectivos dados por la teoría de líquidos era el más eficiente para modelar

a las partículas del sistema. Castillo et al⁽⁴¹⁾ reportan que la utilización del criterio variacional de Rasaiah-Stell⁽⁶¹⁾ proporciona un valor para la viscosidad volumétrica del argón que difiere un 20% con respecto a los valores dados por las simulaciones de dinámica molecular mencionadas⁽⁴⁰⁾, para valores de la temperatura reducida, $T^*(= k_B T/\epsilon)$ mayores a 1.2 o 1.3. Los esquemas perturbativos^(31,35) para evaluar dicho diámetro efectivo proporcionan para tal diferencia porcentual, valores superiores al 30%.

III.- Cabe señalar que existen diversos trabajos en los que se determina la viscosidad volumétrica mediante un análisis de dinámica molecular para sistemas monocomponentes cuyo objetivo es el de estudiar las características de algunos potenciales intermoleculares, pero sin hacer referencia a un sistema real. En este sentido pueden citarse los trabajos de Hoheisel⁽³⁴⁾ para el caso de un potencial de esferas suaves y el correspondiente a Joslin, Gray, Michels y Karkheck⁽³⁹⁾ para un potencial de pozo cuadrado.

Capítulo 3

La viscosidad volumétrica y la teoría cinética.

3.1 La ecuación de Boltzmann.

La Teoría Cinética permite evaluar las propiedades termodinámicas e hidrodinámicas de un gas a partir de las propiedades microscópicas de las partículas que componen al sistema. Esto se logra resolviendo la ecuación integro-diferencial e irreversible de Boltzmann que establece la razón de cambio en el tiempo para la función de distribución de una partícula que colisiona con otras. Dicha ecuación tiene la forma^(42,46):

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \right] f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \iint \int (f' f'_1 - f f_1) |\mathbf{v}_R| b db d\varphi dv_1 \quad (3.1.1)$$

donde $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ es la función de distribución para la partícula 1, que está situada en \mathbf{r} , viajando con velocidad \mathbf{v} al tiempo t ; $f_1 = f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$ es la función de distribución para la partícula 2, que colisiona con la primera, y que está situada en \mathbf{r} , con velocidad \mathbf{v}_1 , al tiempo t . \mathbf{F} es la fuerza externa que actúa sobre cada una de las partículas del sistema y m es la masa de cada una de ellas. La variable \mathbf{v}_R es la velocidad relativa entre las partículas interactuantes,

$$\mathbf{v}_R = \mathbf{v} - \mathbf{v}_1 \quad (3.1.2)$$

donde θ es el ángulo azimutal y b es el parámetro de impacto de la colisión. La notación f_1 tiene el siguiente significado:

$$f_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) \quad (3.1.3.a)$$

$$f_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1', t) \quad (3.1.3.b)$$

que son las funciones de distribución para las partículas interactuantes después de la colisión, es decir, cuando se desplazan a las velocidades \mathbf{v}' y \mathbf{v}_1' , respectivamente.

La ecuación de Boltzmann representa la variación en el tiempo para la función de distribución de una partícula, dada dicha variación por:⁽⁴²⁾

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right)_{\text{flujo}} + \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right)_{\text{colisión}} \quad (3.1.4)$$

donde el término de flujo está dado en (3.1.1) por:

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right)_{\text{flujo}} = \left[-\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} - \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \right] f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad (3.1.5.a)$$

mientras que el término de colisión es:

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right)_{\text{colisión}} = \int \int \int (f' f_1' - f f_1) |\mathbf{v}_R| b db d\varphi d\mathbf{v}_1 \quad (3.1.5.b)$$

3.2 Generalización de la ecuación de Boltzmann a sistemas monocomponentes densos.

Debe hacerse mención que la ecuación de Boltzmann es válida para un sistema monocomponente en el límite diluido ya que su planteamiento ha requerido las siguientes suposiciones:⁽⁴⁴⁾

- 1.) sólo se tienen colisiones binarias entre las partículas del sistema.
- 2.) las funciones de distribución para cada una de las moléculas a interactuar se evalúan en el mismo punto del espacio.
- 3.) debe satisfacerse la hipótesis del caos molecular.
- 4.) la función de distribución describe localmente el comportamiento del sistema por lo que

dicha función tiene una variación lenta para longitudes físicas l :

$$\lambda \ll l \ll V^{\frac{1}{3}}$$

donde λ es el camino libre medio para las moléculas y V es el volumen total del sistema.

Para el caso de un sistema en el régimen denso las hipótesis 1.) y 1.) ya no pueden describir el estado del sistema, debiéndose entonces tomar en cuenta los siguientes hechos:

i.) El tamaño finito de las moléculas que colisionan origina que sus centros no se localicen en el mismo punto.

ii.) Las correlaciones de velocidad y de posición no deben despreciarse para el caso de un sistema denso.

iii.) No pueden despreciarse las colisiones entre más de dos partículas.

Al tomar en cuenta estos hechos, Enskog⁽⁴⁵⁾ realizó una extensión de la ecuación de Boltzmann para sistemas diluidos con el objeto de tratar un sistema monocomponente en el régimen denso. Para esto mantuvo la hipótesis 1.) e introdujo las correspondientes i.) y ii.) como consecuencias de los aspectos geométricos a tener en cuenta durante la compresión de un gas de esferas duras de diámetro σ . Es decir, si el centro de una de las esferas a interactuar se encuentra localizado en la posición $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$, entonces la otra esfera deberá estar situada en la posición $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r} - \sigma \hat{\mathbf{k}}$, donde $\hat{\mathbf{k}}$ es un vector unitario en la dirección que une los centros de las esferas⁽⁴⁶⁾. Enskog propuso además, que la hipótesis del caos molecular

En la teoría cinética moderna se sabe que los efectos de correlación para las posiciones de las moléculas a colisionar están incluidos en la función de correlación de pares⁽⁴⁴⁾, $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, siendo que $4\pi\rho^2g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es la distribución de probabilidad de encontrar una partícula en la posición \mathbf{r}_1 , dado que otra partícula se encuentra en \mathbf{r}_2 con respecto a un origen de coordenadas. Enskog introdujo este concepto de la función radial al proponer que la hipótesis del caos molecular para el caso de un sistema denso debería ser la correspondiente al caso diluido, multiplicada por $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, que es un factor probabilístico con el que se evalúa la frecuencia de las colisiones para dicho sistema denso, es decir:

Hipótesis del caos molecular para un sistema denso según Enskog:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \sigma \hat{\mathbf{k}}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r} - \sigma \hat{\mathbf{k}}, \mathbf{v}_1, t) \quad (3.2.1)$$

Utilizando entonces (3.2.1) y un procedimiento similar al seguido para el caso diluido, Enskog obtiene la ecuación generalizada de Boltzmann para la razón de cambio de la función de distribución de una esfera dura^(42,45):

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \right] f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \iint f[\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \frac{1}{2}\sigma\hat{\mathbf{k}})f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t)f(\mathbf{r} + \sigma\hat{\mathbf{k}}, \mathbf{v}'_1, t)] - [\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \frac{1}{2}\sigma\hat{\mathbf{k}})f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)f(\mathbf{r} - \sigma\hat{\mathbf{k}}, \mathbf{v}_1, t)] |\mathbf{v}_R| b db d\varphi dv_1 \quad (3.2.2)$$

3.3 Generalización del método de Enskog a mezclas fluidas.

La primera generalización del método de Enskog fue dada por Thorne⁽⁴⁷⁾ para una mezcla binaria de gases. Posteriormente, Tham y Gubbins⁽⁴⁸⁾ realizaron la extensión al caso multi-componente. Un análisis detallado de tales extensiones fue realizado por Barajas, García-Colín y Piña⁽⁴⁹⁾, detectando una falla en la fundamentación teórica de las mismas. Estos autores plantearon la interrogante referente a cuál debía ser el punto de evaluación para la función de correlación de pares debido a que ahora, el sistema era una mezcla de esferas duras con distintos tamaños y examinaron las consecuencias de evaluar a la función de correlación en tres puntos diferentes sobre la línea que une los centros de las moléculas:

En el Centro de Masas

En el Punto de Contacto

En el Punto Medio

encontrando que ninguno de estos tres debía preferirse ya que cualquier elección conducía a una incongruencia con la termodinámica irreversible debido a que las fuerzas de difusión dependían de dicha elección. Se planteaba así un fuerte cuestionamiento a lo que se conoce como la Teoría Estándar de Enskog, cuyas siglas en inglés son SET. Para solventar el problema planteado en SET para las fuerzas de difusión, van Beijeren y Ernst^(50,51,52) desarrollaron una reformulación de la teoría de Enskog, conocida como la Teoría Revisada de Enskog, cuyas siglas en inglés son RET. Estos autores introducen a la función de distribución de pares para las moléculas de especies i y j , como una funcional no local de los campos de la densidad de cada una de esas especies. La justificación de tal argumento se basa en el hecho de que en un estado no

uniforme, la función de distribución de pares contiene gradientes de la densidad local, potencias en los gradientes, así como derivadas espaciales de órdenes superiores a uno. Por lo que en RET se incluyen funciones de correlación exactas que toman en cuenta las no uniformidades espaciales y que son funcionales no locales de los campos de la densidad $\{n_k\}$ para los distintos componentes del fluido. Esto es, en RET se introduce a la función radial de distribución como una funcional local del perfil de las densidades en la mezcla, por lo que el factor probabilístico χ , definido por Enskog y referido en (3.2.1) se transforma como:

$$\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r} \pm \sigma_{ij} \hat{\mathbf{k}} | \{n_k\}) \quad (3.3.4)$$

De esta manera, van Beijeren y Ernst obtienen un conjunto de ecuaciones cinéticas en RET, acopladas y no-lineales para una mezcla de L componentes de esferas duras dadas por:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \nabla_{\mathbf{v}_i} \right] f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) = \sum_{j=1}^L J_{ij}(f_i, f_j) \quad (3.3.5)$$

donde el término de colisión está dado por:

$$J_{ij}(f_i, f_j) = \int \int (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) \Theta(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) \sigma_{ij} [g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \sigma_{ij} \hat{\mathbf{k}} | \{n_k\}) f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_i, t) f_j(\mathbf{r} + \sigma_{ij} \hat{\mathbf{k}}, \mathbf{v}'_j, t) - [g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \sigma_{ij} \hat{\mathbf{k}} | \{n_k\}) f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) f_j(\mathbf{r} - \sigma_{ij} \hat{\mathbf{k}}, \mathbf{v}_j, t)] d\hat{\mathbf{k}} d\mathbf{v}_j \quad (3.3.6)$$

donde Θ es la función de Heaviside. El lado izquierdo de (3.3.5) representa al término de flujo ó arrastre. La variable $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$, es la distancia entre los centros de las dos esferas duras interactuantes; σ_i y σ_j representan los diámetros de las esferas de especies i y j , respectivamente. La variable \mathbf{v}_{ji} representa ahora a la velocidad relativa entre las partículas, $\mathbf{v}_{ji} = \mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i$.

3.4 Solución a las ecuaciones cinéticas de RET en el régimen hidrodinámico. Método de Chapman-Enskog.

Como se señaló en la sección anterior, van Beijeren y Ernst resolvieron el problema encontrado en SET al formular RET. El objetivo de ésta y las siguientes secciones del capítulo, es describir

el procedimiento general existente en la literatura para obtener, en particular, la expresión de la viscosidad volumétrica de un fluido denso, en el marco de RET⁽⁵³⁾.

La expresión (3.3.5) establece la variación en el tiempo para la función de distribución de cada una de las partículas del sistema. Resibois⁽⁵⁴⁾ estableció un teorema II para esta ecuación, con lo que puede afirmarse que el sistema evolucionará al equilibrio total al cabo de transcurrido un lapso de tiempo. Sin embargo, este teorema II no proporciona información sobre el mecanismo por el que se llega a tal estado. Entonces, López de Haro *et al*⁽⁵³⁾ aplican la estructura del método de solución de Chapman-Enskog⁽⁵⁵⁾ utilizado en el caso de sistemas monocomponentes diluidos, así como las relaciones de escalamiento obtenidas por Barajas, García-Colín y Piña⁽⁴⁹⁾, con el objeto de resolver el conjunto de ecuaciones cinéticas (3.3.5). Este método propone un desarrollo en serie para la función de distribución del sistema cuando éste se halla en un estado cercano al equilibrio local, utilizando la imagen de que el cambio al equilibrio queda caracterizado por los tiempos de relajamiento del sistema. Sean las siguientes variables características del sistema^(56,57):

λ : que es el camino libre medio para los componentes del sistema.

L : que representa una longitud macroscópica asociada al sistema (como podría ser $V^{1/3}$, donde V es el volumen)

t_{elm} : que es el tiempo asociado a λ .

t_{macr} : que es el tiempo asociado a la magnitud macroscópica L .

Se pueden identificar entonces dos procesos consecutivos por los que el sistema llega al equilibrio total:

a) Un proceso rápido o estado cinético, del orden de tiempos para los que $t \leq t_{elm}$. En este estado la forma correcta para las propiedades del sistema se obtiene vía $f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)$, que debe evaluarse como solución general de la ecuación (3.3.5).

b) Un proceso lento del orden de t_{macr} . Cuando $t \gg t_{elm}$ el sistema alcanza el equilibrio a nivel local en lo que se conoce como régimen hidrodinámico. En este estado, las propiedades del sistema están dadas por la dependencia de la maxwelliana local en las L densidades locales $n_i(\mathbf{r}, t)$, dadas por:⁽⁴²⁾

$$n_i(\mathbf{r}, t) = \int f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) d\mathbf{v}_i \quad (i = 1, 2, \dots, L) \quad (3.4.1)$$

la velocidad media local $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$, definida por:

$$\rho(\mathbf{r}, t)\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^L \int f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) m_i \mathbf{v}_i d\mathbf{v}_i \quad (3.4.2)$$

y la temperatura local $T(\mathbf{r}, t)$:

$$\frac{3}{2} n(\mathbf{r}, t) k_B T(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^L \int f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) \frac{1}{2} m_i E_i^2(\mathbf{r}, t) d\mathbf{v}_i \quad (3.4.3)$$

donde las densidades locales, totales, n y ρ están dadas como la suma de las densidades locales n_i y ρ_i , definidas por:

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^L n_i(\mathbf{r}, t) \quad (3.4.4.a)$$

y:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^L \rho_i(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^L m_i n_i(\mathbf{r}, t) \quad (3.4.4.b)$$

El vector:

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v}_i - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \quad (3.4.5)$$

define a lo que se conoce como la velocidad peculiar para la especie i ⁽⁵³⁾, mientras que k_B es la constante de Boltzmann. Las relaciones (3.4.1), (3.4.2) y (3.4.3) se obtienen como consecuencia de los cinco invariantes collisionales⁽⁴²⁾,

número de partículas
momento de las partículas
energía de las partículas

Cuando $t \gg t_{\text{macro}}$ el sistema alcanzará el equilibrio total ya que entonces las partículas habrán viajado muchas veces distancias del orden de L , homogeneizando los valores de $n(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ y de $T(\mathbf{r}, t)$. En dicho estado el sistema quedará descrito por los valores de equilibrio n y T

totales⁽⁵⁷⁾.

De los incisos a) y b) puede definirse un parámetro μ que caracterice a los dos procesos mencionados sobre la longitud l , dado por:

$$\mu = \frac{t_{ctm}}{t_{mocr}} \quad (3.4.6)$$

teniéndose entonces que μ mide las desviaciones de las propiedades macroscópicas del sistema a partir de un estado de homogeneidad espacial que se alcanza mucho después de un tiempo t_{mocr} .

Se realiza entonces el desarrollo en serie referido para las funciones de distribución involucradas en (3.3.4), en función del parámetro μ , obteniéndose:⁽⁴⁷⁾

$$f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i | \{n_i\}uT) = f_i^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i | \{n_i\}uT) + \mu f_i^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i | \{n_i\}uT) + \dots \quad (3.4.7)$$

Como por definición μ proporciona la variación relativa de las cantidades macroscópicas $\{n_i\}$, u y T , sobre l , el camino libre medio para las partículas del sistema, entonces, dicha variable será a su vez proporcional a los gradientes de tales propiedades en la mezcla. En el cálculo, μ se utiliza como un parámetro para seleccionar los términos de igual orden en los gradientes involucrados en el desarrollo⁽⁵³⁾. Al finalizar, se le asigna el valor de uno.

La solución para las ecuaciones (3.3.5) se obtiene a partir del desarrollo anterior para las f_i , desarrollando a orden μ los lados izquierdo y derecho de las mismas. Se igualan entonces los coeficientes que se obtienen para las mismas potencias de dicho parámetro. Este procedimiento conduce a un conjunto de ecuaciones para $f_i^{(0)}$, $f_i^{(1)}$, ... etc.

Como el operador de colisión $J_{ij}(f_i f_j)$ en el lado derecho de (3.3.5) contiene a las funciones de distribución f_j y g_{ij} evaluadas en distintos puntos del espacio, debido a que las moléculas involucradas en la colisión no son puntuales^(49,53), se debe efectuar además un desarrollo en serie para cada una de esas funciones en torno al punto \mathbf{r} . Para la función de distribución de la partícula de especie j se tiene que:

$$f_j(\mathbf{r} \pm \sigma_{ij} \hat{\mathbf{k}}, \mathbf{v}_j, t) = f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t) \pm \sigma_{ij} \hat{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t)}{\partial \mathbf{r}} + \frac{1}{2!} \sigma_{ij}^2 \hat{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{k}} : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t) + \dots \quad (3.4.8)$$

Mientras que para la función de correlación de pares, el desarrollo es^(58,74):

$$\begin{aligned}
 g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r} \pm \sigma_{ij} \hat{\mathbf{k}} | \{n_k\}) &= g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}; n(\mathbf{R})) + \\
 + \sum_{l=1}^L \int d\mathbf{r}' (\mathbf{r}' - \mathbf{R}) \cdot \frac{\partial n_l(\mathbf{R}, t)}{\partial \mathbf{R}} \cdot \frac{\delta g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r} \pm \sigma_{ij} \hat{\mathbf{k}} | \{n_k\})}{\delta n_l(\mathbf{r}', t)} |_{\{n=n(\mathbf{R})\}} &= \\
 = g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}; n(\mathbf{R})) + \sum_{l=1}^L l_l^\pm &
 \end{aligned}
 \tag{3.4.9}$$

donde $n(\mathbf{R}) = \sum_{l=1}^L n_l(\mathbf{R})$ denota a la densidad total, local, a elegirse como aquella que describa el estado del sistema. La notación $\delta g_{ij} / \delta n_l(\mathbf{r}', t)$ indica la derivación funcional de la función de correlación de pares con respecto al campo de las densidades. $g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}; n(\mathbf{R}))$ representa a la función de correlación de pares en el equilibrio, evaluada en el punto de contacto y en la densidad, $n(\mathbf{R})$, elegida. Debe hacerse mención de que los desarrollos (3.4.8) y (3.4.9) se justifican en base a la hipótesis de cercanía al equilibrio local para el estado del sistema que se ha requerido.⁽⁴⁹⁾

3.5 Linealización para las ecuaciones cinéticas de RET.

El objetivo del presente trabajo es efectuar la estimación de la viscosidad volumétrica, que es un coeficiente de transporte definido en el marco de las leyes de la hidrodinámica a primer orden en los gradientes⁽¹⁾. Por tal razón, la solución de (3.3.5) deberá tomar en cuenta los términos del desarrollo (3.4.2) que involucren ese orden de aproximación para las variables hidrodinámicas $\{n_i\}$, \mathbf{u} y T .⁽⁵⁸⁾ A este procedimiento se le conoce como la linealización de las ecuaciones cinéticas de RET. En tal caso (3.4.2) toma la forma⁽⁵⁶⁾:

$$f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i | \{n_i\} u T) = f_i^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i | \{n_i\} u T) [1 + \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i | \{n_i\} u T)]
 \tag{3.5.1}$$

donde $f_i^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i | \{n_i\} u T)$ es la función de distribución en el equilibrio local dada por la maxwelliana:

$$f_i^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) = n_i(\mathbf{r}, t) \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T(\mathbf{r}, t)} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(- \frac{m_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2}{2k_B T(\mathbf{r}, t)} \right)
 \tag{3.5.2}$$

Los desarrollos (3.4.8), (3.4.9) y (3.5.1) se sustituyen a ambos lados de las ecuaciones (3.3.5). El término de flujo para dichas relaciones (lado izquierdo en (3.3.5)) requiere de las expresiones que proporcionan la variación en el tiempo de las cantidades $\{n_i\}$, u y T (definidas en (3.4.1), (3.4.2) y (3.4.3)), es decir, de las ecuaciones de conservación para la masa, el momento lineal y la energía⁽⁴⁶⁾. Éstas se obtienen multiplicando las expresiones (3.3.5) por los invariantes colisionales: 1 , $m_i v_i$ y $\frac{1}{2} m_i v_i^2$, respectivamente, integrando sobre v_i y sumando sobre todas las i . Se llega entonces a⁽⁵⁸⁾:

La ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left[\frac{\mathbf{J}_i}{m_i} + n_i \mathbf{u} \right] \quad (3.5.3)$$

La ecuación de movimiento:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{u}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\overline{\mathbf{P}} + \rho \mathbf{u} \mathbf{u}) - \sum_{i=1}^L n_i \mathbf{F}_i = 0 \quad (3.5.4)$$

La ecuación para la energía:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\rho u^2}{2} + \frac{3}{2} n k_B T \right] + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left[\mathbf{J}_q + \left(\frac{\rho u^2}{2} + \frac{3}{2} n k_B T \right) \mathbf{u} + \overline{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{u} \right] + \\ & - \sum_{i=1}^L \mathbf{F}_i \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_i}{m_i} + n_i \mathbf{u} \right) = 0 \end{aligned} \quad (3.5.5)$$

En estas últimas relaciones se tiene para:

El vector de flujo de masa:

$$\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = \int f_i m_i \mathbf{E}_i d\mathbf{v}_i \quad (3.5.6)$$

El tensor de presión:

$$\overline{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) = \overline{\mathbf{P}}^k(\mathbf{r}, t) + \overline{\mathbf{P}}^\phi(\mathbf{r}, t) \quad (3.5.7)$$

donde $\overline{\mathbf{P}}^k(\mathbf{r}, t)$ representa a la contribución cinética, dada por:

$$\overline{\mathbf{P}}^k(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^L \int f_i m_i \mathbf{E}_i \mathbf{E}_i d\mathbf{v}_i \quad (3.5.8.a)$$

mientras que $\vec{P}^\phi(\mathbf{r}, t)$ es la contribución potencial de $\vec{P}^{(58)}$:

$$\vec{P}^\phi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^L \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{eij}(\sigma_{ij}) \int \int \int m_i (\mathbf{E}_i' - \mathbf{E}_i) \hat{\mathbf{k}} f_i f_j \times \left[1 + \frac{\sigma_{ij} \hat{\mathbf{k}}}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \log \frac{f_i}{f_j} \right] \Theta(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) d\hat{\mathbf{k}} dv_j dv_i \quad (3.5.8.b)$$

El vector de flujo de calor está dado por:

$$\mathbf{J}_q(\mathbf{r}, t) = \mathbf{J}_q^k(\mathbf{r}, t) + \mathbf{J}_q^\phi(\mathbf{r}, t) \quad (3.5.9)$$

donde $\mathbf{J}_q^k(\mathbf{r}, t)$ representa a la contribución cinética, dada por:

$$\mathbf{J}_q^k(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^L \int f_i \frac{m_i}{2} E_i^2 \mathbf{E}_i dv_i \quad (3.5.10.a)$$

mientras que $\mathbf{J}_q^\phi(\mathbf{r}, t)$ es la contribución potencial de $\mathbf{J}_q^{(58)}$:

$$\mathbf{J}_q^\phi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^L \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{eij}(\sigma_{ij}) \int \int \int \frac{1}{2} m_i (E_i'^2 - E_i^2) \hat{\mathbf{k}} f_i f_j \times \left[1 + \frac{\sigma_{ij} \hat{\mathbf{k}}}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \log \frac{f_i}{f_j} \right] \Theta(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) d\hat{\mathbf{k}} dv_j dv_i \quad (3.5.10.b)$$

$g_{ij}^{eij}(\sigma_{ij})$ representa el valor de la función de correlación de pares en contacto para las esferas de especies i y j , en el equilibrio, es decir, el valor que toma g_{ij} cuando se reemplaza a la densidad por la correspondiente al equilibrio local, total, valuada en el punto $\mathbf{r}^{(53)}$. El vector de flujo de masa, ecuación (3.5.6), así como las contribuciones cinéticas de (3.5.7) y (3.5.9) tienen su razón de ser en el mecanismo del transporte traslacional de masa, momento y energía cinética, respectivamente, que ocurre en el sistema⁽⁴²⁾. Por otro lado, las contribuciones potenciales a dichas relaciones ocurren por la transferencia instantánea de momentum y energía, respectivamente, que tiene lugar durante la colisión de una esfera del componente i -ésimo de la mezcla con una esfera del componente j -ésimo, vía el potencial entre partículas⁽⁴⁵⁾. Todos los flujos se evalúan con respecto a la velocidad local del centro de masas, $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$, lo cual se aprecia inmediatamente por la presencia del vector de la velocidad peculiar \mathbf{E}_i .

En las relaciones (3.5.6), (3.5.8) y (3.5.10) se han de incluir los desarrollos para las funciones de distribución f_i , f_j , dados por (3.5.1). Se obtienen así las expresiones de los desarrollos a

primer orden en los gradientes para el vector de flujo de masa, para el tensor de presión y para el vector de flujo de calor⁽⁵⁵⁾. En particular, la contribución (3.5.8) para el tensor de presión, a dicho orden de aproximación, está dada por:

$$\overline{\mathbf{P}} \cdot \phi(\mathbf{r}, t)^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^L \sigma_{ij}^3 g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) \int \int m_i (\mathbf{E}_i' - \mathbf{E}_i) \hat{\mathbf{k}} f_i^{(0)} f_j^{(0)} \times \left[1 + \phi_i + \phi_j + \frac{\sigma_{ij} \hat{\mathbf{k}}}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \log \frac{f_i^{(0)}}{f_j^{(0)}} \right] \Theta(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) d\hat{\mathbf{k}} dv_j dv_i \quad (3.5.11)$$

Esta última relación será utilizada en la sección 3.6 del presente trabajo para determinar la expresión de la viscosidad volumétrica, objetivo del estudio numérico.

La integración en (3.4.10) de las expresiones I_i^\pm , las cuales son parte del desarrollo funcional para la función de correlación de pares⁽⁷⁴⁾ dado por (3.4.9), se realiza mediante la aplicación del desarrollo de cúmulos en gráficas de la teoría clásica de fluidos en equilibrio,^(58,74) dados por:

$$g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r} \pm \sigma_{ij} \hat{\mathbf{k}} | \{n_k\}) = W_{ij} Y_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \{n_k\}) \quad (3.5.12)$$

donde:

$$W_{ij} = 1 - \Theta(\sigma_{ij} - r) \quad (3.5.13)$$

y:

$$Y_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \{n_k\}) = 1 + \sum_{l=1}^L \int d\mathbf{r}_l n_l(\mathbf{r}_l) V_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}_l) + \frac{1}{2!} \sum_{l,l'=1}^L \int d\mathbf{r}_l d\mathbf{r}_{l'} n_l(\mathbf{r}_l) n_{l'}(\mathbf{r}_{l'}) V_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) + \dots \quad (3.5.14)$$

siendo $V_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}, \dots)$ las mismas funciones de Husimi utilizadas en el desarrollo en serie para la función de correlación de pares en el equilibrio y son gráficas con N puntos que llegan a ser estrellas cuando una unión -f (función de Mayer) se agrega entre los puntos raíz 1 y 2^(53,74).

Después de llevar a cabo el proceso algebraico involucrado en los procedimientos descritos anteriormente, se encuentra finalmente que el conjunto de ecuaciones cinéticas linealizadas de

RET para las funciones ϕ está dado por⁽⁵³⁾:

$$f_i^{(0)} \{ \mathbf{E}_i \cdot \left[\frac{n}{n_i} \mathbf{d}_i + \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} [C_i^2 - \frac{5}{2}] K_i \right] + 2C_i^2 \mathbf{C}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{r}} K_i' + \frac{2}{3} [C_i^2 - \frac{5}{2}] \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} K_i'' = \sum_{j=1}^L n_i n_j I_{ij}(\phi_{ij}) \quad (3.5.15)$$

donde:

$$I_{ij}(\phi_{ij}) = \frac{1}{n_i n_j} g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) \sigma_{ij}^2 f_i^{(0)} \int d\mathbf{v}_j f_j^{(0)} \int d\hat{\mathbf{k}} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) \Theta(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) [\phi_i' + \phi_j' - \phi_i - \phi_j] \quad (3.5.16.a)$$

$$K_i = 1 + \frac{8\pi}{5} \sum_{j=1}^L \sigma_{ij}^3 g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) n_j \frac{\mu_{ij}}{m_{ij}} \quad (3.5.16.b)$$

$$K_i' = 1 + \frac{8\pi}{15} \sum_{j=1}^L \sigma_{ij}^3 g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) n_j \frac{\mu_{ij}}{m_i} \quad (3.5.16.c)$$

$$K_i'' = 1 - \frac{pHS}{nk_B T} + \frac{4\pi}{3} \sum_{j=1}^L \sigma_{ij}^3 g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) n_j \frac{\mu_{ij}}{m_i} \quad (3.5.16.d)$$

En este capítulo la variable C_i no debe confundirse con la variable C que en los capítulos precedentes se utilizó para representar a la velocidad del sonido. La variable C_i está dada por:

$$\mathbf{C}_i = \sqrt{\frac{m_i}{2k_B T(\mathbf{r}, t)}} \mathbf{E}_i \quad (3.5.17.a)$$

$$C_i^2 = \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{C}_i \quad (3.5.17.b)$$

Además:

$$m_{ij} = m_i + m_j \quad (3.5.17.c)$$

$$\mu_{ij} = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j} \quad (3.5.17.d)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.5.17.e)$$

$$pHS = k_B T \left\{ n + \frac{2\pi}{3} \sum_{i,j=1}^L \sigma_{ij}^3 g(\sigma_{ij}) n_i n_j \right\} \quad (3.5.18.a)$$

$$d_i = \frac{n_i}{n} \left[\beta \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \mathbf{r}} \right)_T - \frac{\beta m_i}{\rho} \frac{\partial P^{HS}}{\partial \mathbf{r}} \right] + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \ln T \left(1 + \frac{4\pi}{3} \sum_{j=1}^L \sigma_{ij}^3 g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) n_j \frac{m_i}{m_{ij}} \right) \quad (3.5.18.b)$$

y donde μ_i es el potencial químico de la especie i .

3.6 Expresión para la viscosidad volumétrica.

Las relaciones (3.5.15) forman un conjunto de ecuaciones integrales, lineales, no-homogéneas en las funciones ϕ . Dichas ecuaciones son solubles si el término no-homogéneo es ortogonal a las soluciones de la ecuación homogénea⁽⁴³⁾. Se encuentra que (3.5.15) es soluble en las funciones ϕ , ya que las únicas soluciones a las ecuaciones homogéneas son los invariantes colisionales que, además, son ortogonales al término no homogéneo. La unicidad de tales soluciones se impone al pedir que se satisfagan las siguientes relaciones^(53,55):

$$\int f_i^{(0)} \phi_i d\mathbf{v}_i = 0 \quad (3.6.1.a)$$

$$\sum_{i=1}^L \int f_i^{(0)} \phi_i m_i \mathbf{v}_i d\mathbf{v}_i = 0 \quad (3.6.1.b)$$

$$\sum_{i=1}^L \int f_i^{(0)} \phi_i \left(\frac{1}{2} m_i v_i^2 \right) d\mathbf{v}_i = 0 \quad (3.6.1.c)$$

Por lo que^(53,55):

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \int f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) m_i d\mathbf{v}_i = \int f_i^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) m_i d\mathbf{v}_i \quad (i = 1, 2, \dots, L) \quad (3.6.2.a)$$

$$\rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^L \int f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) m_i \mathbf{v}_i d\mathbf{v}_i = \sum_{i=1}^L \int f_i^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) m_i \mathbf{v}_i d\mathbf{v}_i \quad (3.6.2.b)$$

$$\frac{3}{2} n(\mathbf{r}, t) k_B T(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^L \int f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) \frac{1}{2} m_i E_i^2(\mathbf{r}, t) d\mathbf{v}_i = \sum_{i=1}^L \int f_i^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) \frac{1}{2} m_i E_i^2(\mathbf{r}, t) d\mathbf{v}_i \quad (3.6.2.c)$$

A partir de las expresiones (3.6.2) se define en forma completa la maxwelliana local dada en (3.5.2),⁽⁴²⁾

Una vez establecidas la existencia y unicidad de las soluciones ϕ para el sistema (3.5.15) se debe proporcionar su forma analítica. Esta forma general se obtiene al observar que el miembro derecho de dicho sistema es lineal en las funciones ϕ , mientras que el miembro izquierdo es lineal en los gradientes de cantidades macroscópicas de diferentes órdenes tensoriales. Luego, como el operador integral no debe alterar el orden tensorial mencionado, ni tampoco debe mezclar los gradientes referidos, entonces la solución deberá tener la forma general:^(47,55)

$$\phi_i = -\frac{1}{n_i} \mathbf{A}_i \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} - \frac{1}{n_i} \overline{\mathbf{B}}_i : \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{r}} + \frac{1}{n_i} H_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} - \frac{1}{n_i} \sum_{k=1}^L \mathbf{D}_i^k \cdot d_k \quad (3.6.3)$$

A partir de este punto se ilustra el camino convencional del método de solución de Chapman-Enskog planteado en la literatura^(47,55), resaltando solamente las características más importantes del mismo cuando se desarrollan las expresiones para \mathbf{A}_i , $\overline{\mathbf{B}}_i$, H_i y \mathbf{D}_i^k en polinomios de Sonine⁽⁴⁷⁾.

H_i es una función escalar que depende de E_i^2 ; \mathbf{A}_i y \mathbf{D}_i^k son funciones vectoriales de \mathbf{E}_i , mientras que $\overline{\mathbf{B}}_i$ es una función tensorial de \mathbf{E}_i . Al sustituir (3.6.3) en las ecuaciones linealizadas (3.5.15) se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones integrales para las funciones H_i , $\overline{\mathbf{B}}_i$, \mathbf{A}_i y \mathbf{D}_i^k ^(51,55):

$$\sum_{j=1}^L \frac{n_j \mu_j}{n_i^2} I_{ij}(\mathbf{A}_i) = \sum_{j=1}^L \frac{g_{ij}^{(0)}(\sigma_{ij})}{n_i^2} \iint f_i^{(0)} f_j^{(0)} \{ \mathbf{A}_i + \mathbf{A}_j' - \mathbf{A}_i - \mathbf{A}_j \} \sigma_{ij}^2 \Theta(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) d\hat{\mathbf{k}} d\mathbf{v}_j = -\frac{K_i}{n_i} f_i^{(0)} \left(C_i^2 - \frac{3}{2} \right) \mathbf{E}_i \quad (3.6.4.a)$$

$$\sum_{j=1}^L \frac{n_j \mu_j}{n_i^2} I_{ij}(\overline{\mathbf{B}}_i) = \sum_{j=1}^L \frac{g_{ij}^{(0)}(\sigma_{ij})}{n_i^2} \iint f_i^{(0)} f_j^{(0)} \{ \overline{\mathbf{B}}_i' + \overline{\mathbf{B}}_j' - \overline{\mathbf{B}}_i - \overline{\mathbf{B}}_j \} \sigma_{ij}^2 \Theta(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) d\hat{\mathbf{k}} d\mathbf{v}_j = -\frac{2K_i'}{n_i} f_i^{(0)} C_i^0 C_i \quad (3.6.4.b)$$

$$\sum_{j=1}^L \frac{n_j \mu_j}{n_i^2} I_{ij}(H_i) = \sum_{j=1}^L \frac{g_{ij}^{(0)}(\sigma_{ij})}{n_i^2} \iint f_i^{(0)} f_j^{(0)} \{ H_i' + H_j' - H_i - H_j \} \sigma_{ij}^2 \Theta(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) d\hat{\mathbf{k}} d\mathbf{v}_j = \frac{2}{3} \frac{K_i''}{n_i} f_i^{(0)} \left(C_i^2 - \frac{3}{2} \right) \quad (3.6.4.c)$$

$$\sum_{j=1}^L \frac{n_j \mu_j}{n_i^2} I_{ij}(\mathbf{D}_i^k) = \sum_{j=1}^L \frac{g_{ij}^{(0)}(\sigma_{ij})}{n_i^2} \iint f_i^{(0)} f_j^{(0)} \{ \mathbf{D}_i^k' + \mathbf{D}_j^k' - \mathbf{D}_i^k - \mathbf{D}_j^k \} \sigma_{ij}^2 \Theta(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) d\hat{\mathbf{k}} d\mathbf{v}_j = \frac{L_i^0}{n_i} \left(\delta_{ik} - \frac{u_i}{\rho} \right) \mathbf{E}_i \quad (3.6.4.d)$$

Debido a que los operadores integrales I_{ij} son isótrupos en el espacio de las velocidades, se tiene entonces que H_i , $\overline{\mathbf{B}}_i$, \mathbf{A}_i y \mathbf{D}_i^k son tensores isótrupos en dicho espacio⁽⁵⁶⁾. Por tanto, las

expresiones para estas funciones deberán tener la forma:

$$\mathbf{A}_i(\mathbf{E}_i) = A_i(E_i)\mathbf{E}_i \quad (3.6.5.a)$$

$$\overline{\mathbf{B}}_i(\mathbf{E}_i) = B_i(E_i) \left[\mathbf{E}_i\mathbf{E}_i - \frac{1}{3}E_i^2\overline{\mathbf{I}} \right] \quad (3.6.5.b)$$

$$H_i(\mathbf{E}_i) = H_i(E_i) \quad (3.6.5.c)$$

$$\mathbf{D}_i^k(\mathbf{E}_i) = D_i^k(E_i)\mathbf{E}_i \quad (3.6.5.d)$$

Reemplazando (3.6.5.a-d) en la expresión para las ϕ_i , relación (3.6.3) y, entonces, utilizando las ecuaciones resultantes en las condiciones de unicidad (3.6.1.a-c), se obtienen para A_i , H_i y D_i^k , las condiciones:

$$\int f_i^{(0)} H_i d\mathbf{v}_i = 0 \quad (3.6.6.a)$$

$$\sum_{i=1}^L \int f_i^{(0)} m_i V_i^2 A_i d\mathbf{v}_i = 0 \quad (3.6.6.b)$$

$$\sum_{i=1}^L \int f_i^{(0)} m_i V_i^2 H_i d\mathbf{v}_i = 0 \quad (3.6.6.c)$$

$$\sum_{i=1}^L \int f_i^{(0)} m_i V_i^2 D_i^k d\mathbf{v}_i = 0 \quad (3.6.6.d)$$

Siguiendo al método, la forma explícita de las funciones A_i , B_i , H_i y D_i de (3.6.5.a-d) se obtiene al desarrollarlas en polinomios de Sonine definidos a un orden r , índice m y argumento x^2 por⁽¹⁷⁾:

$$S_m^{(r)}(x^2) = \sum_{l=0}^r \frac{\Gamma(r+m+1)(-x^2)^l}{l!(r-l)!\Gamma(l+m+1)} \quad (3.6.7)$$

En particular, la evaluación de la viscosidad volumétrica requiere únicamente del desarrollo mencionado para (3.6.5.c)⁽²⁾, que está dado por:

$$H_i(E_i) = \sum_{r=0}^{\infty} h_i^{(r)} S_{\frac{3}{2}}^{(r)} \left(\frac{\beta m_i E_i^2}{2} \right) \quad (3.6.8)$$

A partir de las relaciones (3.6.8), (3.6.6.a) y (3.6.5.c) se debe tener que:

$$h_0^{(i)} = 0 \quad (3.6.9.a)$$

$$\sum_{i=1}^L \frac{n_i}{n} h_1^{(i)} = 0 \quad (3.6.9.b)$$

Para determinar los coeficientes $h_p^{(i)}$, se debe sustituir la ecuación (3.6.8) en la expresión (3.6.4.c), multiplicar las ecuaciones resultantes por $S_{\frac{1}{2}}^{(p)}$ y después integrarlas sobre $v_i^{(55)}$. Al utilizar las propiedades de ortonormalidad de los polinomios de Sonine se obtiene entonces un conjunto de ecuaciones lineales para los coeficientes de (3.6.8). Se emplean entonces las siguientes transformaciones de escala^(49,53):

$$n_i^* = n_i \quad (3.6.10.a)$$

$$\sigma_{ij}^{*2} = g(\sigma_{ij})\sigma_{ij}^2 \quad (3.6.10.b)$$

Las transformaciones (3.6.10) permiten escribir a las ecuaciones para los coeficientes $h_p^{(i)}$ en forma similar a las expresiones correspondientes para mezclas de esferas duras, multicomponentes, en el límite diluido. Por otro lado, con el objeto de obtener resultados prácticos, se restringe el número de polinomios de Sonine en (3.6.8), aceptando la convención de que para obtener lo que se conoce como la N-ésima aproximación de Enskog, se deben tomar solamente N polinomios de Sonine⁽⁵³⁾, de tal forma que la variable r de (3.6.8) corre de 0 a N-1 en la sumatoria. Por tanto la n-ésima aproximación de Enskog para $h_p^{(i)}$:

$$\sum_{j=1}^L \sum_{q=1}^{N-1} \Gamma_{ij}^{pq} h_q^{(j)} = \frac{n_i^*}{n} K_i'' \delta_{pi}, \text{ con } i = 1, 2, \dots, L; p = 1, 2, \dots, N-1 \quad (3.6.11.a)$$

$$\Gamma_{ij}^{pq} = \delta_{ij} \sum_{l=1}^L \frac{n_l^* n_l^*}{n^2} \left[S_{\frac{1}{2}}^{(p)}(C^2), S_{\frac{1}{2}}^{(q)}(C^2) \right]_{il}' + \frac{n_i^* n_j^*}{n^2} \left[S_{\frac{1}{2}}^{(p)}(C^2), S_{\frac{1}{2}}^{(q)}(C^2) \right]_{ij}'' \quad (3.6.11.b)$$

donde las integrales de paréntesis (bracket) están dadas por^(53,55):

$$[F_i G]_{ij}' \equiv \frac{1}{n_i^* n_j^*} \int \int f_i^{(0)} f_j^{(0)} G_i [F_i - F_i'] \Theta(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ij}) (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \sigma_{ij}^{*2} d\hat{\mathbf{k}} d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \quad (3.6.12.a)$$

$$[F, G]_{ij}'' \equiv \frac{1}{n_i n_j} \int \int \int f_i^{(0)} f_j^{(0)} G_i [F_j - F_j'] \Theta(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{ji}) \sigma_{ij}^2 d\hat{\mathbf{k}} d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \quad (3.6.12.b)$$

Para obtener las integrales de paréntesis (bracket) $\left[S_{\frac{1}{2}}^{(p)}(C^2), S_{\frac{1}{2}}^{(q)}(C^2) \right]_{ij}'$ y $\left[S_{\frac{1}{2}}^{(p)}(C^2), S_{\frac{1}{2}}^{(q)}(C^2) \right]_{ij}''$ se debe seguir el procedimiento señalado en el apéndice B de la referencia 55 y en la referencia 62. En estos trabajos, las integrales mencionadas se evalúan mediante las integrales llamadas Ω_i , dadas por:

$$\left[\Omega_{ij}^{(l,r)} \right]_{HS} \equiv \left(\frac{2\pi k_B T (m_i + m_j)}{m_i m_j} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(r+1)!}{4} \left[1 - \frac{(1+(-1)^l)}{2(l+1)} \right] \sigma_{ij}^2 \quad (3.6.13)$$

A partir de las expresiones para la contribución potencial y cinética del tensor de presión (3.5.11), y las relaciones (3.6.11) para los desarrollos de las funciones ϕ_{ii} (3.6.3), se encuentra que el coeficiente en la expresión del tensor de presión que acompaña al término $\left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} \right] \mathbf{T}$, es, comparativamente con la relación fenomenológica (1.2.2), la expresión para la viscosidad volumétrica, dada por⁽⁵³⁾:

$$\kappa = \frac{1}{9} \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L \left(\frac{2\pi \mu_{ij}}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} n_i n_j \sigma_{ij}^4 g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) + \frac{2}{\beta} \sum_{i=1}^L \frac{n_i}{n} \left[\sum_{j=1}^L \rho b_{ij} M_{ji} g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) \right] h_i^{(i)} \quad (3.6.14)$$

con:

$$b_{ij} = \frac{2\pi n_j \sigma_{ij}^3}{3\rho} \quad (3.6.15)$$

Capítulo 4

Estudio numérico.

El objetivo del estudio numérico desarrollado en este trabajo fue evaluar la viscosidad volumétrica, κ , para fluidos puros y mezclas binarias, a distintas temperaturas y concentraciones de sus componentes. Para ello se utilizó el algoritmo numérico desarrollado por López de Haro y Kincaid⁽⁶⁰⁾ y modificado por Castillo⁽⁶⁴⁾ para la expresión obtenida en RET⁽⁵³⁾ de dicho coeficiente de transporte (ecuación (3.6.14) del capítulo anterior). El desarrollo en polinomios de Sonine^(53,55) se realizó hasta la 10a. aproximación de Enskog. La justificación de este hecho se basa en el análisis para la convergencia del desarrollo en polinomios de Sonine, efectuado por López de Haro et al⁽⁶⁰⁾, para el caso del coeficiente de difusión mutua.

En las secciones 4.1-4.5 de este capítulo se presentan los detalles técnicos de la metodología seguida en el estudio numérico. En la sección 4.1 se muestra y justifica el modelo del potencial empleado para la interacción entre las partículas del fluido. En la sección 4.2 se presenta la aproximación de Carnahan-Starling para la función radial de distribución, la cual es utilizada en la expresión de la viscosidad volumétrica, proporcionada por RET (ver ecuación 3.6.14). La obtención del diámetro efectivo utilizado para modelar a las partículas del sistema que han de interaccionar con el potencial de Lennard-Jones (sección 4.1), se muestra en la sección 4.3. La sección 4.4 describe a grandes rasgos, el programa de cómputo empleado para obtener los valores numéricos reportados en este trabajo. El estudio numérico consta de tres partes, las cuales se presentan en detalle en la sección 4.5. La sección 4.6 contiene los resultados obtenidos así como la discusión de los mismos. Las conclusiones del trabajo se presentan en la sección 4.7.

4.1 Modelo para el sistema.

El cálculo de la viscosidad volumétrica se realizó para fluidos densos, compuestos por moléculas poliatómicas y monoatómicas y cuya forma es aproximadamente esférica. La interacción de estos componentes se modeló utilizando el potencial de pares 12-6 de Lennard-Jones, I. J. cuya expresión analítica está dada por⁽³¹⁾:

$$\phi(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.1.1)$$

donde r es la magnitud del vector \mathbf{r} , que es la separación del par de partículas a interactuar, (situadas en los vectores \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 con respecto al origen de un sistema de coordenadas fijo). La expresión (4.1.1) representa lo que se conoce como un potencial de dos parámetros, σ y ϵ . En la figura (4.1.a) se muestra un diagrama para este potencial. En dicho diagrama puede observarse que cuando $r = \sigma$, $\phi(r) = 0$, es decir, σ es el valor para el que ocurre el primer cero del potencial, mientras que para $r = r_0$, $\phi(r) = \epsilon$. La elección de este potencial molecular se basa en las propiedades obtenidas con simulaciones de dinámica molecular para sistemas compuestos por partículas que siguen esa ley de interacción. a partir de dichas propiedades se concluye que la estructura de un líquido de Lennard-Jones, en altas densidades, está definida por la parte repulsiva del potencial molecular y, además, que dicha estructura es, esencialmente, la misma que la de un fluido de esferas duras efectivas, es decir, esferas cuyas dimensiones dependen del estado termodinámico del sistema. A continuación se enlistan los resultados obtenidos con las simulaciones de dinámica molecular que corroboran la elección del potencial 12-6 de Lennard-Jones para modelar la interacción molecular de los sistemas estudiados⁽³⁸⁾.

a.-) La fase líquida del sistema de L-J corresponde a la zona de alta densidad, fuera de la región crítica, en el diagrama de fase. Este hecho se ilustra en la figura (4.1.c) y es un comportamiento característico de un fluido real. Como se ilustra en la misma figura, la región de alta densidad corresponde a los estados termodinámicos para los que $\rho^{-1/3} \leq r_0$, donde ρ es la densidad numérica del sistema ($\rho^{-1/3}$ representa una longitud característica para evaluar la separación entre las partículas).

b.-) Cualitativamente se sabe que las fuerzas repulsivas intermoleculares definen la estructura de un líquido. Dichas fuerzas de repulsión entre las partículas de un líquido ocurren a

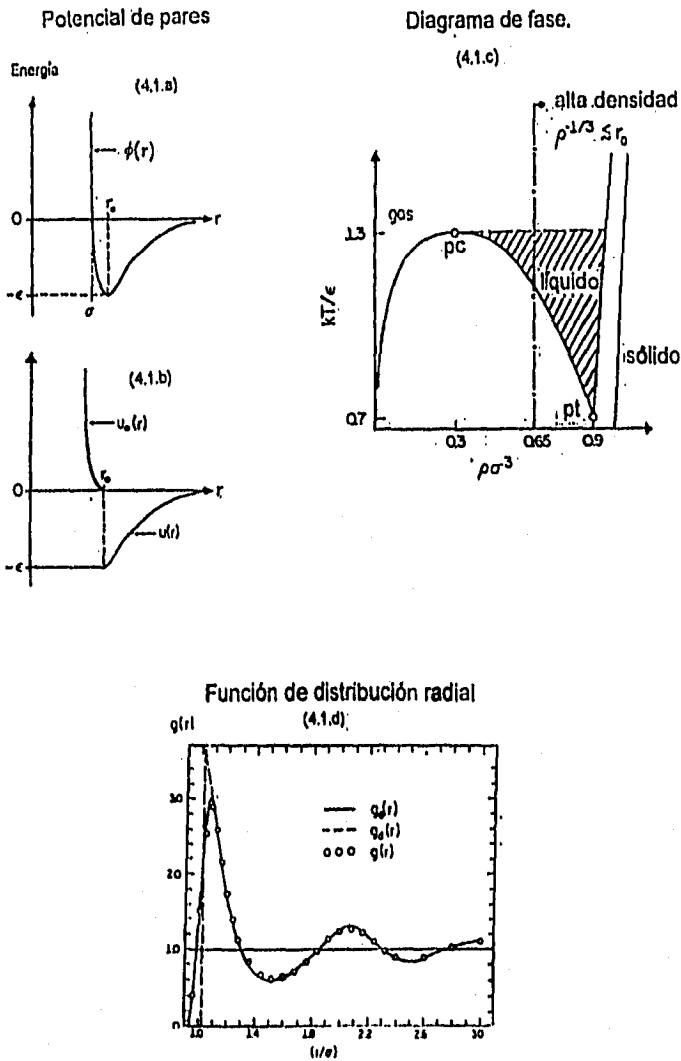


Fig. 4.1 (Tomado Ref. 68)

- (4.1.a) Potencial de Lennard-Jones.
- (4.1.b) Separación del potencial de Lennard-Jones en una parte repulsiva $u(r)$ y una parte atractiva, $u(r)$.
- (4.1.c) Diagrama de fase obtenido por simulaciones de dinámica molecular para un fluido de Lennard-Jones.
- (4.1.d) La línea continua (—) representa a la función de distribución radial para un sistema en el que solamente se ha tomado en cuenta la parte repulsiva del potencial, de acuerdo a la figura (4.1.b). La línea a trazos (- - - -) representa a la función de distribución radial para un sistema en el que el potencial de interacción es el correspondiente a esferas duras. Los puntos señalados como (o) corresponden a la función de distribución radial para un sistema en el que sus componentes interactúan con el potencial de Lennard-Jones.

intervalos cortos de distancia (del orden de r_0) y tienen su origen en la superposición de las capas de electrones externas de las moléculas. Cualquier desplazamiento en una de las partículas del líquido originará un cambio significativo en la energía asociada a la configuración del sistema. Por otro lado, las fuerzas atractivas entre los componentes del sistema son (comparativamente con las fuerzas repulsivas) de largo alcance ($r \gg r_0$). Estas fuerzas originan un campo de fuerza atractivo que da lugar a la aparición de una energía de cohesión en el sistema, necesaria para estabilizarlo como líquido⁽³¹⁾. Los cambios asociados a esta energía de cohesión, debidos al desplazamiento de una de las partículas, son despreciables en comparación con los correspondientes al caso de las fuerzas repulsivas⁽⁶⁸⁾. El sistema de L-J proporciona cuantitativamente estos hechos cuando se le descompone en una parte repulsiva, $u_0(r)$, y otra atractiva, $u(r)$, como se ilustra en la figura (4.1.b)⁽⁶⁸⁾. La función de correlación de pares, $g(r)$, ó función de distribución radial, define cuantitativamente la estructura del sistema. Cuando se calcula esta función de distribución en fluidos hipotéticos para los que, en un caso, las interacciones entre partículas estén dadas por, únicamente la parte repulsiva, $u_0(r)$, y, en otro caso, por el potencial de L-J, $\phi(r)$, se encuentra que la función de distribución para el potencial L-J, $g(r)$, coincide exactamente con $g_0(r)$, que es la función de correlación del sistema que interacciona con la parte repulsiva del potencial, $u_0(r)$. Este hecho se ilustra en la figura (4.1.d) y corrobora la afirmación cualitativa de que la parte repulsiva del potencial molecular es la que define la estructura del estado líquido.

c.- La función de correlación de pares, $g_d(r)$, obtenida con simulaciones realizadas en un sistema con un potencial de esfera dura, $u_d(r)$, (fuerzas de contacto, instantáneas, entre las partículas) y la correspondiente a interacciones repulsivas entre partículas, $g_0(r)$, obtenida para un sistema con potencial de interacción $u_0(r)$ (ver fig. (4.1.b)) se ilustran en la figura (4.1.d). De este gráfico, la comparación entre las funciones radiales de distribución $g_d(r)$ y $g_0(r)$ conduce a afirmar que las moléculas de un líquido pueden modelarse por una esfera dura apropiada. El diámetro efectivo, d , asignado a dicha esfera es dependiente del estado termodinámico del sistema y debe cumplir lo siguiente:

- $d \sim r_0$.
- d disminuye al aumentar la temperatura (ya que el punto de retorno del potencial disminuye al aumentar la energía del sistema).

- d disminuye al aumentar la densidad del sistema.

4.2 Función de distribución radial.

El uso de la función de distribución radial, $g(r)$, permite calcular las propiedades termodinámicas de un fluido^(32,69). Esto se lleva a cabo en el marco de la Mecánica Estadística, al suponer que la energía potencial del fluido, $U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, compuesto de N partículas es aditiva por pares, es decir, que puede escribirse como:

$$U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (4.2.1)$$

donde los vectores $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ representan la posición de cada una de las N partículas que conforman al fluido respecto al origen de un sistema de referencia. $u(r_{ij})$ es la energía potencial asociada al par de moléculas i y j , y r_{ij} es la distancia de separación entre ellas. En particular, una de las propiedades termodinámicas que pueden evaluarse utilizando $g(r)$ y la expresión (4.2.1) es la presión del sistema, dada por:

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (4.2.2)$$

donde Q es la función de partición para el sistema, V es su volumen, T es su temperatura y k_B es la constante de Boltzmann. Z_N es la integral de configuración para el sistema, dada por:

$$Z_N = \int_0^V \dots \int e^{-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N \quad (4.2.3)$$

con $\beta = 1/k_B T$. Cuando se sustituye la expresión (4.3.1) en (4.3.2), se encuentra para la presión del sistema⁽³²⁾:

$$\frac{p}{k_B T} = \rho - \frac{\rho^2}{6k_B T} \int_0^\infty r u'(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (4.2.4)$$

conocida como la ecuación de estado para un fluido.

Carnahan y Starling⁽⁶⁹⁾ propusieron una ecuación de estado para un sistema compuesto por esferas duras a partir del desarrollo en la serie del virial reducida. Los autores parten del

desarrollo del virial propuesto por Ree y Hoover⁽³⁵⁾ para un sistema de esferas duras y llegan a expresarse en una forma cerrada el factor de compresibilidad, Z , como:

$$Z = \frac{PV}{Nk_B T} = \frac{(1 + y + y^2 - y^3)}{(1 - y)^3} \quad (4.2.5)$$

donde y es la fracción de empaquetamiento⁽³¹⁾, dada por:

$$y = \frac{b}{4V} = \frac{1}{6}n\pi\sigma^3 \quad (4.2.6.a)$$

$$b = \frac{2}{3}N\pi\sigma^3 \quad (4.2.6.b)$$

y n es la densidad numérica.

Carnahan-Starling⁽⁷⁰⁾ encuentran una expresión para la función radial de distribución en contacto, $g(r) = g(\sigma)$ para un sistema de esferas duras de diámetro σ , utilizando $u(r) = -\frac{1}{\beta}e^{-\beta u(r)}\delta(r - \sigma)$ en (4.2.4) y sustituyendo en (4.2.5). En el caso de una mezcla con L especies de esferas duras, la expresión para la función radial de distribución, en contacto es⁽⁶⁹⁾:

$$g_{ij}^{HS}(\sigma_{ij}) = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{3\sigma_i\sigma_j}{\sigma_i + \sigma_j} \frac{\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + 2 \left(\frac{\sigma_i\sigma_j}{\sigma_i + \sigma_j} \right)^2 \frac{\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad (4.2.7)$$

donde:

$$\zeta_m = \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^L n_i \sigma_i^m \quad (4.2.8)$$

En las dos últimas expresiones σ_i y σ_j son los diámetros de las esferas duras de especies i y j , y n_i es la densidad numérica de la especie i en la mezcla.

Se ha observado que la expresión (4.2.13) coincide prácticamente con los valores obtenidos para la función de distribución radial de un fluido de esferas duras, calculada a partir de simulaciones de dinámica molecular. Dicha coincidencia ocurre hasta un valor de $\zeta_3 = 0.5$. A partir de este valor, las simulaciones en computadora muestran una transición de fase fluido-sólido, la cual no ha podido ser descrita por ninguna prescripción teórica para g ⁽⁶⁹⁾.

4.3 Diámetro molecular efectivo.

En base a los argumentos referidos en la sección 4.1 de este capítulo, se modeló a los diámetros asociados a los componentes del sistema con el objeto de hacerlos dependientes del estado termodinámico⁽⁶⁴⁾. Para esto se utilizaron los criterios existentes en la teoría de líquidos. En el presente trabajo se reportan los resultados obtenidos con el criterio variacional de Rasaiah-Stell⁽⁶¹⁾, debido a que se obtuvo una menor dispersión de los datos con el manejo de dicho criterio, en comparación con el resto de los esquemas de carácter perturbativo, y que también fueron utilizados. Dichos criterios perturbativos son los correspondientes a Barker-Henderson^(31,35), Weeks-Chandler-Andersen^(31,35) y Verlet-Weiss^(31,35). En este mismo sentido, Castillo et al⁽⁴¹⁾ afirman, en su trabajo sobre predicción de propiedades de transporte utilizando EDHST, que la utilización del criterio variacional mencionado es la mejor opción para calcular la viscosidad volumétrica a partir de RET, cuando $T^* > 1.2$ ($T^* = k_B T / \epsilon$).

Criterio de Rasaiah-Stell⁽⁶¹⁾.

Estos autores propusieron un método de tipo variacional para evaluar una cota superior de la energía libre de Helmholtz, F , de un sistema monocomponente, en términos de la energía libre, F^0 , y de la función de distribución radial, $g^0(\mathbf{r})$, de un sistema de referencia (denotado como "0"). El sistema para el que se evalúa la cota mencionada es aquel en el que las interacciones moleculares siguen el potencial de Lennard-Jones, ϕ^{LJ} , (expresión 4.1.1), mientras que en el sistema de referencia, el potencial, ϕ^{HS} , es el correspondiente al de esferas duras, (con sus siglas en inglés, *HS*) de diámetro d . Los autores parten de una expresión para el límite superior a la energía libre dada por la desigualdad de Gibbs-Bogoliubov, obteniendo:

$$F \leq F^0 + \frac{1}{2} \lambda \rho^2 \int g^0(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.3.1)$$

donde ρ es la densidad de masa del sistema y λ es el parámetro del método variacional, con el potencial de interacción, $\phi(\mathbf{r})$, dado por:

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi^0(\mathbf{r}) + \lambda w(\mathbf{r}) \quad (4.3.2)$$

De esta última expresión se tendrá que:

$$\lambda w(r) = \begin{cases} \phi^{LJ}(r) - \phi^{HS}(r) \rightarrow -\infty, & r < \vartheta\sigma \\ 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], & r > \vartheta\sigma \end{cases} \quad (4.3.3)$$

siendo $d = \vartheta\sigma$. La cota superior para F , a un valor dado de T y ρ , se obtendrá entonces minimizando el lado derecho de (4.3.1) con respecto a ϑ , al utilizar (4.3.3). Se define el conjunto de variables reducidas:

$$\rho^* = \rho\sigma^3; \quad d^* = \vartheta^3\rho^*; \quad T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}; \quad y = \frac{r}{\vartheta\sigma} \quad (4.3.4)$$

Utilizando (4.3.4), la desigualdad (4.3.1) toma la forma:

$$\frac{F}{\rho k_B T} \leq \Psi(\vartheta, \rho^*, T^*) \quad (4.3.5.a)$$

donde:

$$\Psi(\vartheta, \rho^*, T^*) = \frac{F^0 \vartheta^3 \rho^*}{\rho k_B T} + \frac{2\pi\rho^*}{\vartheta^3 T^*} \left[I_A(\vartheta^3 \rho^*) + \left(\frac{1}{6} - 1\right) I_B(\vartheta^3 \rho^*) \right] \quad (4.3.5.b)$$

con:

$$I_A(\vartheta^3 \rho^*) = \int_0^\infty \left(\frac{4}{y^{12}} - \frac{4}{y^6} \right) g^{HS}(y, \vartheta^3 \rho^*) y^2 dy \quad (4.3.5.c)$$

$$I_B(\vartheta^3 \rho^*) = \int_0^\infty \frac{4}{y^{12}} g^{HS}(y, \vartheta^3 \rho^*) y^2 dy \quad (4.3.5.d)$$

En (4.3.5.c-d), g^{HS} denota a la función radial de distribución de esferas duras para la que se utiliza la aproximación tabulada de Percus-Yevick, obtenida por Throop y Bearman⁽⁶¹⁾. En forma más precisa, dicha tabulación se emplea para evaluar las integrales de (4.3.5.c-d), utilizando una aproximación de mínimos cuadrados dada por Kozak y Rice⁽⁶¹⁾, y con la que se obtienen los siguientes resultados:

$$I_A(d^*) = -0.9021 - 0.3321d^* - 0.2052d^{*2} + 0.3558d^{*3} \quad (4.3.6.a)$$

$$I_B(d^*) = 0.4353 + 0.5540d^* - 0.0273d^{*2} + 0.4187d^{*3} \quad (4.3.6.a)$$

En el presente trabajo se utilizó la aproximación de Padé⁽⁶¹⁾ para evaluar el exceso de la energía libre del sistema de esferas duras. Dicha aproximación se debe a Hoover y Ree⁽⁶¹⁾ y está dada por:

$$\frac{F^{ex, HS}}{\rho k_B T} = 2.094395d^* \frac{[1 - 0.23195814d^* + 0.02058281d^{*2}]}{[1 - 0.88645657d^* + 0.18120022d^{*2}]} \quad (4.3.7)$$

El diámetro d , obtenido con (4.3.5.a), (4.3.5.b), (4.3.6) y (4.3.7) depende de la temperatura y de la densidad. Al comparar los resultados obtenidos para la energía libre en exceso evaluada con el diámetro efectivo d y con simulaciones de Monte-Carlo, los autores⁽⁶¹⁾ reportan una diferencia porcentual menor al 10% en sistemas de alta densidad⁽³⁵⁾.

4.4 Descripción del programa de cómputo.

El programa implementado para evaluar a la viscosidad volumétrica de una mezcla binaria fue realizado por López de Haro y Kincaid⁽⁶⁰⁾ y modificado por Castillo⁽⁶⁴⁾. Dicho programa se basa en la expresión (3.6.15) del capítulo 3 de este trabajo, obtenida en HET. La evaluación numérica se efectúa hasta la décima aproximación de Sonine⁽⁶⁰⁾. Se utiliza, además, la aproximación de Carnahan-Starling para evaluar la función de distribución de pares en contacto⁽⁵⁹⁾.

El programa está elaborado en el lenguaje FORTRAN IV y está dividido en bloques. En el primero de ellos se da entrada a los parámetros requeridos de la mezcla binaria, que son:

NC que es el número de componentes del sistema. Para el caso de una mezcla binaria $NC = 2$.

El arreglo $AM(I)$ en el que se da entrada a las masas de las moléculas de cada especie.

El arreglo $DI(I)$ en el que se da entrada a los diámetros de las moléculas de cada especie.

$XC(I)$ que representa las concentraciones de cada especie en la mezcla.

RHO que es la densidad de masa del sistema.

T que es la temperatura del sistema.

HP que es la presión hidrostática del sistema.

NP que es el orden de aproximación de Sonine, con $0 < NP \leq 10$.

En los arreglos anteriores, $I = 1, 2, \dots, NC$.

En el segundo bloque del programa se utiliza la subrutina DIAMOP con la cual se obtiene

un diámetro efectivo para cada componente de la mezcla, de acuerdo a los criterios existentes para tal fin en la teoría de líquidos. En el presente trabajo se reportan los resultados obtenidos con el uso de la opción correspondiente al criterio de Rasaiah-Stell⁽⁶¹⁾, Mansoori-Canfield. Con dicho criterio se observó una menor dispersión de los datos en forma comparativa con el resto de los criterios existentes, los cuales son de carácter perturbativo, y que también fueron utilizados. Dichos criterios son los correspondientes a Barker-Henderson, Weeks-Chandler-Andersen y Verlet-Weiss^(31,35).

En el tercer bloque del programa se calculan las integrales de paréntesis (bracket) mediante la evaluación de las integrales Ω para esferas duras, definidas en (3.6.13) del capítulo 3 de este trabajo. En esta evaluación se hace uso de la subrutina BRINT en la que se han implementado las fórmulas de la referencia No. 62 de la bibliografía de este trabajo para los polinomios de Sonine S_k .

En el cuarto bloque se evalúan los coeficientes de Sonine al orden NP . En este cálculo se utiliza la subrutina MATIN2. Esta subrutina pertenece a la biblioteca de FORTRAN y sirve para invertir una matriz, obteniendo la solución del sistema de ecuaciones lineales asociado a la misma.

A continuación, se imprimen los valores encontrados para los coeficientes de Sonine y los determinantes de las matrices evaluadas con el objeto de asegurar que éstas no sean singulares.

En el quinto bloque se evalúa a la viscosidad volumétrica.

El último bloque contiene los formatos de impresión.

El procedimiento para evaluar la viscosidad cortante se describe en la referencia 63 de la bibliografía de este trabajo.

4.5 Sistemas bajo estudio.

Los sistemas a estudiar fueron los siguientes:

Parte A del estudio numérico.

Comportamiento de la viscosidad volumétrica κ con respecto a la densidad de masa μ .

Este análisis se llevó a cabo para sistemas monocomponentes, a la temperatura de 231.5 K. La elección de esta temperatura se debió al hecho de que el trabajo de Madigosky⁽²⁴⁾ es

de las pocas fuentes de información disponibles que no están limitadas a una región específica del diagrama de estado, proporcionando valores para la viscosidad volumétrica del argón en el intervalo de densidades de 0.5 a 1.0 g/cm³, a la temperatura referida (-38.6 °C), por lo que se utilizó como fuente de comparación en esta parte del estudio numérico. En dicho trabajo se concluye que la viscosidad volumétrica depende del cuadrado de la densidad.

El resto de sistemas monocomponentes analizados a la temperatura de 234.5 K fueron:

*CH*₄ Metano.

*CH*₃ - *CH*₃ Etano.

CH ≡ *CH*

*N*₂ Nitrógeno molecular.

*O*₂ Oxígeno molecular.

Ne Neón.

Kr Kriptón

Xe Xenón

Parte B del estudio numérico.

Comportamiento de la viscosidad volumétrica κ para una mezcla binaria, con respecto a la fracción molar del primer componente, que en todos los casos fue el Neón (*Ne*), manteniendo fija la temperatura de la mezcla. Debido a la falta de referencias experimentales, esta parte del estudio numérico sólo es de carácter predictivo.

Los sistemas analizados fueron:

*Ne/CH*₃ - *CH*₂ - *CH*₃ Neón/Propano

*Ne/CH*₃ - *CH*₃ Neón/Etano.

*Ne/CH*₂ ≡ *CH*₂

Ne/Xe Neón/Xenón

Ne/Ar Neón/Argón

*Ne/CH*₄ Neón/Metano

Ne/Kr Neón/Kriptón

Los parámetros de Lennard-Jones para la mezcla se calcularon de acuerdo a las reglas de

Lorenz-Berthelot⁽³¹⁾:

$$\begin{aligned}\sigma_{12} &= \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \\ \epsilon_{12} &= \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}\end{aligned}\tag{4.5.1}$$

Parte C del estudio numérico.

Comportamiento del cociente κ/η con respecto a la densidad numérica reducida de la mezcla binaria n^* , manteniendo fijas la temperatura reducida del sistema, T^* , y la fracción molar del primer componente, x_1 . κ y η son, respectivamente las viscosidades volumétrica y cortante del sistema. Aquí:

$$n^* = n_1 \sigma_1^3 + n_2 \sigma_2^3\tag{4.5.2}$$

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}\tag{4.5.3}$$

son, respectivamente, la densidad y la temperatura reducidas de la mezcla, n_1 y n_2 son las densidades numéricas para los componentes de la mezcla, mientras que σ_1 y σ_2 son los diámetros de esfera dura asignados a las moléculas de cada especie. La evaluación de la viscosidad cortante se describe en la referencia 61 de la bibliografía de este trabajo.

Esta parte del estudio se aplicó a los tres gases nobles, Ar, Kr y Xe y a 19 mezclas binarias, en su mayoría hidrocarburos. De nuevo, la falta de referencias experimentales obliga a que esta parte del estudio numérico sea únicamente, de carácter predictivo.

4.6 Resultados y Discusión.

Resultados para la parte A del estudio numérico.

La parte A del estudio numérico se describe en la sección anterior. La figura 4.2 muestra comparativamente, los valores calculados de la viscosidad volumétrica con respecto a la densidad de masa del sistema (gm^{-3}), en una gráfica log-log a 234.5 K. En esta gráfica se han señalado los datos experimentales proporcionados por Madigosky⁽²⁴⁾. Para el resto de los fluidos analizados, los cálculos son predictivos debido a que no existen mediciones experimentales. De esta figura

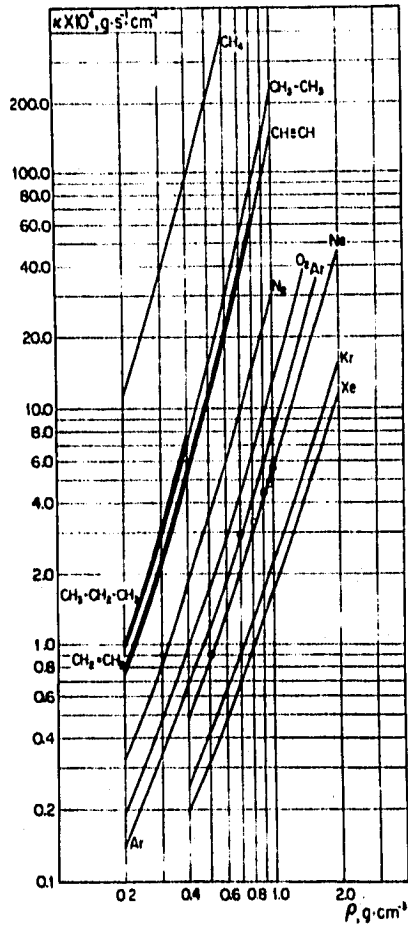


Figura 4.2.
 Gráfico comparativo para las estimaciones de la viscosidad volumétrica con respecto a la densidad de masa, para 11 sistemas monocomponentes, a la temperatura de 234.5 K. Con el símbolo (0) se indican los valores experimentales para la viscosidad volumétrica del argón, tomados de la referencia 24.

se ha concluido el hecho de que:

$$\kappa \sim \rho^2 \quad (4.6.1)$$

que coincide con la predicción experimental de Madigosky, referente a la dependencia de la viscosidad volumétrica con el cuadrado de la densidad⁽²⁴⁾. Como fue señalado en la sección (2.1.3) del capítulo 2 de este trabajo, las incertidumbres experimentales de la viscosidad volumétrica, reportadas en la referencia mencionada, van desde un 80% para bajas densidades, hasta un 10% en la región de altas densidades, sin hacer referencia específica de la incertidumbre experimental de cada resultado. Por lo anterior puede observarse de la gráfica 4.2, que la estimación porcentual dada por EDHST para la viscosidad volumétrica del argón es del orden del 24%.

Resultados para la parte B del estudio numérico.

La parte B del estudio numérico se describe también en la sección anterior. La figura 4.3 muestra los valores calculados de la viscosidad volumétrica de una mezcla binaria con respecto a la concentración del primer componente (fracción molar), que en todos los casos fue el Neón (Ne), manteniendo fija la temperatura de la mezcla a 300K y a la densidad molar fija de la mezcla, 0.03 mol/cm³. Debido a la falta de referencias experimentales, esta parte del estudio numérico sólo es de carácter predictivo. De la gráfica 4.3 puede concluirse que tanto para el grupo de gases nobles como para el grupo de los hidrocarburos, siendo cada uno de ellos el segundo componente de la mezcla, se observa que la viscosidad volumétrica del sistema aumenta conforme aumenta el parámetro de Lennard-Jones, σ , de dicho segundo componente. Un resultado similar se encuentra al observar que entre mayor sea el peso molecular del segundo componente, mayor es el valor de la viscosidad volumétrica de la mezcla (manteniendo siempre como primer componente al Ne). En esta parte del estudio numérico se obtuvieron gráficas que mostraban el mismo comportamiento cuando se elegían otros valores de temperatura (200 y 250 K) y concentración molar del primer componente, fijos para la mezcla.

Resultados para la parte C del estudio numérico.

La parte C del estudio numérico se describe en la sección anterior. La figura 4.4 muestra el comportamiento del cociente κ/η con respecto a la densidad numérica, reducida, de la mezcla binaria n^* , manteniendo fijas la temperatura del sistema, $T^* = 1.35$ y la fracción molar del

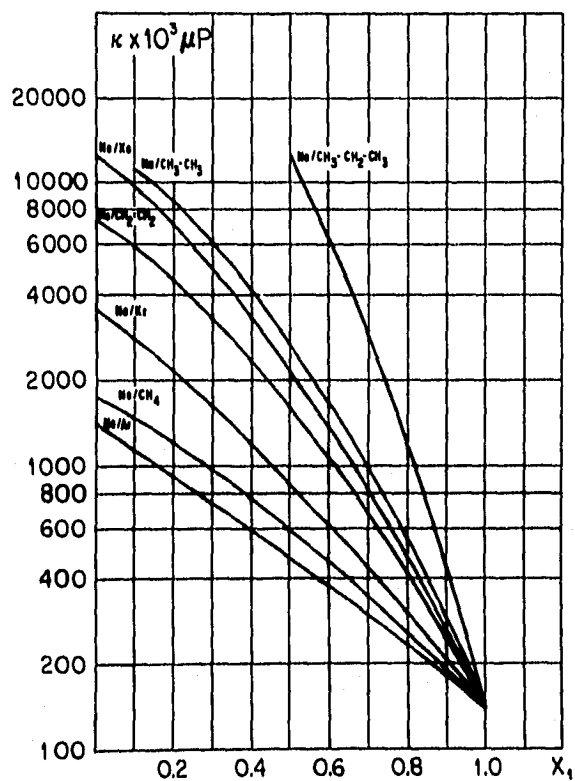


Figura 4.3.
 Estimaciones de la viscosidad volumétrica para mezclas binarias del neón a la temperatura de 300 K, en función de la fracción molar. La densidad molar está fija en el valor de 0.03 mol/cm .

primer componente, $x_1 = 0.25$. κ y η son, respectivamente las viscosidades volumétrica y cortante del sistema.

Esta parte del estudio se aplicó a los tres gases nobles, Ar, Kr y Xe y a 19 mezclas binarias, en su mayoría hidrocarburos. A partir de esta gráfica pueden observarse dos hechos interesantes:

I) En altas densidades, la viscosidad volumétrica es una propiedad física tan importante en magnitud como lo es la viscosidad cortante.

II) Todos los sistemas analizados relacionan el cociente de las viscosidades volumétrica y cortante con la densidad reducida en una misma manera, de tal forma que pareciera obedecerse un principio de estados correspondientes, como se afirma en los trabajos de Cowan et al^(17,18,19) para la determinación experimental de la viscosidad volumétrica (ver sección 2.1 del capítulo 2 de este trabajo). El principio de estados correspondientes obtenido en el presente estudio numérico es prueba de la consistencia del método utilizado, ya que se han estudiado sistemas en los que la interacción entre partículas se modeló por el potencial de dos parámetros dado por (4.1.1)⁽³¹⁾.

Cuando se analizó el cociente κ/η en temperaturas reducidas menores a la señalada en la gráfica 4.4, se apreciaron ligeras variaciones, observándose el mismo comportamiento descrito. Al variar los valores de la concentración del componente 1 (fracción molar) en $x_1 = 0.5$ y $x_1 = 0.75$, se obtiene la misma forma para dicho gráfico.

Nuevamente, la falta de referencias experimentales obliga a que esta parte del estudio numérico sea de tipo predictivo, únicamente. Una aplicación de la curva 4.4 podría ser el utilizarla para estimar la viscosidad volumétrica a partir de una técnica de predicción de la viscosidad cortante, que para el caso de hidrocarburos podría ser el método TRAPP^(65,66).

4.7 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este estudio numérico, señalados en la sección anterior, pueden concluirse los siguientes hechos importantes:

1) En altas densidades, la viscosidad volumétrica es una propiedad física tan importante en magnitud como lo es la viscosidad cortante. Se puede observar que la viscosidad volumétrica, κ , y la viscosidad cortante, η , son del mismo orden de magnitud para valores de la densidad

reducida de la mezcla cuando $n^* > 0.7$ ($n^* = n_1\sigma_1^3 + n_2\sigma_2^3$).

2) Para todos los sistemas analizados se encuentra que la razón de la viscosidad volumétrica a la cortante, como función de la densidad reducida, a la misma temperatura reducida, tiene una forma única. Este hecho está de acuerdo con el principio de estados correspondientes.

3) Se obtuvo una confirmación teórica del resultado experimental reportado por Madigosky⁽²⁴⁾ que hace referencia a la dependencia de la viscosidad volumétrica con el cuadrado de la densidad.

4) Para las mezclas binarias del Ne estudiadas, donde el segundo componente es un gas noble o un hidrocarburo, se observa que la viscosidad volumétrica del sistema aumenta conforme aumenta el parámetro σ de Lennard-Jones de la mezcla. Esto ocurre cuando la concentración molar y la temperatura son fijas.

5) Para las mezclas binarias del Ne estudiadas, donde el segundo componente es un gas noble o un hidrocarburo, se observa que la viscosidad volumétrica del sistema aumenta conforme aumenta el peso molecular del segundo componente en la mezcla, cuando la concentración molar y la temperatura son fijas.

6) La escasez de referencias experimentales obliga a que el grueso del presente estudio numérico sea de tipo predictivo.

Capítulo 5

Fundamentos teóricos del espectro de Rayleigh-Brillouin.

Como puede concluirse del capítulo anterior la falta de resultados experimentales para la viscosidad volumétrica en sistemas densos y sus mezclas, es un obstáculo para la prueba del método seguido en el presente estudio numérico.

Se propone entonces realizar medidas experimentales de la viscosidad volumétrica mediante la técnica isoentrópica de determinación del ancho de la línea de Brillouin en distintos estados termodinámicos del sistema, como trabajo consecuente de este y con el objeto de corroborar los resultados aquí obtenidos, labor que se llevaría a cabo con el objeto de dar continuidad a las predicciones encontradas en el presente estudio. En el presente capítulo se describe el procedimiento teórico para analizar el espectro de Rayleigh-Brillouin mediante el análisis de las fluctuaciones hidrodinámicas que ocurren en el sistema.

5.1 Espectro de Rayleigh-Brillouin^(28,30,07).

La dispersión de la luz tiene lugar cuando existen inhomogeneidades ópticas en el medio dispersor o en su superficie. Estas inhomogeneidades ópticas pueden ser originadas por incluir partículas en el medio o también, por fluctuaciones térmicas de carácter estadístico que ocurren en el sistema. Dichas inhomogeneidades originan fluctuaciones en la densidad que, a su vez,

causan fluctuaciones en la constante dieléctrica, ϵ , del medio cuya expresión estará dada por:

$$\epsilon(\mathbf{r}, t) = \langle \epsilon \rangle + \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \quad (5.1.1)$$

donde $\langle \epsilon \rangle$ es el valor promedio de ϵ mientras que $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$ denota a la fluctuación mencionada. La descripción del experimento en el cual se manda luz sobre un cierto material, para luego medir la intensidad dispersada en una cierta dirección, se basa en las ecuaciones de Maxwell. Partiendo de estas ecuaciones se obtiene la siguiente relación:

$$\nabla^2 \mathbf{D} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D} = -\nabla \times \nabla \times [\mathbf{D} - \langle \epsilon \rangle \mathbf{E}] \quad (5.1.2)$$

donde c es la velocidad de la luz y:

$$\mathbf{D} = [\langle \epsilon \rangle + \epsilon_0 \delta\chi] \mathbf{E} \quad (5.1.3)$$

ϵ_0 es el valor de la constante dieléctrica en el vacío y $\delta\chi$ es la fluctuación asociada a la susceptibilidad eléctrica, χ , del sistema. El miembro derecho de (5.1.2) es un término fuente que origina la dispersión de una cantidad de luz y que tiene su origen precisamente en las fluctuaciones de ϵ .

En general, la constante dieléctrica de un fluido puro, monocomponente, es una función de la densidad, ρ , y de la temperatura, T , del sistema, por lo que el término $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$ de la expresión (5.1.1) puede escribirse como:

$$\delta\epsilon(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T \delta\rho(\mathbf{r}, t) + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\rho \delta T(\mathbf{r}, t) \quad (5.1.4)$$

donde $\delta T(\mathbf{r}, t)$ representa las fluctuaciones en la temperatura que pueden tener lugar en el sistema. Experimentalmente se ha encontrado para muchos sistemas líquidos que el segundo término a la derecha de (5.1.4) es cero, por lo que el cálculo del espectro dispersado por el fluido con la teoría de fluctuaciones involucra únicamente a la densidad espectral, $S_{\rho\rho}(\mathbf{k}, \omega)$, de

la función de correlación para la fluctuación en la densidad, $\langle \delta\rho^*(\mathbf{k}, 0)\delta\rho(\mathbf{k}, t) \rangle$. Es decir:

$$S_{\rho\rho}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \delta\rho^*(\mathbf{k}, 0)\delta\rho(\mathbf{k}, t) \rangle \quad (5.1.5)$$

Como se describe en la siguiente sección de este capítulo, el objetivo del experimento propuesto en este trabajo es medir la densidad espectral dada por (5.1.5) para un sistema monocomponente. El análisis correspondiente a mezclas binarias se describe en la sección (5.3) de este capítulo. El cálculo de $S_{\rho\rho}(\mathbf{k}, \omega)$ se realiza a partir de un análisis hidrodinámico de las fluctuaciones en la densidad que tienen lugar en el sistema. La evaluación experimental de $S_{\rho\rho}(\mathbf{k}, \omega)$ podría efectuarse en el laboratorio Rayleigh-Brillouin del IFUNAM donde se cuenta con un láser de ión-argón, un interferómetro Fabry-Perot y su sistema computarizado para control y adquisición de datos.

5.2 Fluctuaciones hidrodinámicas para un sistema monocomponente

Un líquido es un sistema denso en el que ocurren fluctuaciones de manera espontánea y continua. Las perturbaciones locales que se originan por dichas fluctuaciones alteran el estado de equilibrio del sistema. Durante el relajamiento de dichas alteraciones, cada grado de libertad o modo del sistema, retorna a su valor en el equilibrio. Los modos colectivos del sistema son aquellos en los que el relajamiento es lento, es decir, su tiempo de decaimiento es grande comparado con el tiempo de interacción molecular, τ_c . La descripción de estos fenómenos colectivos de larga vida constituye el objetivo de la hidrodinámica lineal, la cual se obtiene al linealizar las ecuaciones de la hidrodinámica. Esto se lleva a cabo introduciendo en las ecuaciones de la hidrodinámica los efectos de las fluctuaciones en densidad, ρ , temperatura T y velocidad promedio, \mathbf{u} , del sistema monocomponente, con respecto a un estado de equilibrio. Dichas fluctuaciones pueden escribirse como:

$$\begin{aligned} \delta\rho &= \rho - \rho_0 \\ \delta T &= T - T_0 \\ \delta\mathbf{u} &= \mathbf{u} \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

donde los valores con índice "0" indican el valor en el equilibrio para la propiedad en cuestión, mientras que δ indica la fluctuación asociada a dicha propiedad.

Las ecuaciones de la hidrodinámica a utilizar son las ecuaciones de conservación:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (5.2.2.a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{u} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + \gamma^{-1} C^2 (\rho^{-1} \nabla \rho + \alpha \nabla T) - \nu_1 [\nabla^2 \mathbf{u} + \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u})] - \nu_2 \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) = 0 \quad (5.2.2.b)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} T + (\mathbf{u} \cdot \nabla) T + \mathbf{u}^{-1} (\gamma - 1) \nabla \cdot \mathbf{u} - (\rho C_V)^{-1} (\lambda \nabla^2 T + \phi_\eta) = 0 \quad (5.2.2.c)$$

donde monocomponente, \mathbf{u} es su velocidad, $\gamma = C_p/C_V$ es el cociente de los calores específicos a presión y volumen constantes, respectivamente. La variable C representa a la velocidad adiabática del sonido, dada por:

$$C = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s^{\frac{1}{2}} \quad (5.2.3.a)$$

p es la presión del sistema, α es el coeficiente de expansión térmica, dado por:

$$\alpha = \rho \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (5.2.3.b)$$

Las variables ν_1 y ν_2 representan a las viscosidades cinemáticas, dadas por:

$$\nu_1 = \eta \rho^{-1} \quad (5.2.3.c)$$

$$\nu_2 = \eta_2 \rho^{-1} \quad (5.2.3.d)$$

donde η es la viscosidad cortante y η_2 es lo que se conoce como la viscosidad dilatacional del sistema, dada por:

$$\eta_2 = \kappa + \frac{2}{3} \eta \quad (5.2.3.e)$$

donde κ es la viscosidad volumétrica. ϕ_η es el coeficiente de disipación viscosa, dado por:

$$\phi_\eta = \pi_{ij} \Delta_{ij} \quad (5.2.3.f)$$

donde:

$$\pi_{ij} = 2\eta\Delta_{ij} + \kappa\Delta_{ij}\delta_{ij} \quad (5.2.3.g)$$

es el tensor de esfuerzos, mientras que Δ_{ij} representa a la variación del tensor de deformación, definido por:

$$\Delta_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial r_j} v_i + \frac{\partial}{\partial r_i} v_j \right) \quad (5.2.3.h)$$

Es conveniente elegir un conjunto estadísticamente independiente de las variables fluctuantes deben formar. Para tal efecto se elige al conjunto de variables: (s, p, w, μ_1, μ_2) , donde s es la entropía del sistema, w es la corriente longitudinal, $w = \rho_0 \nabla \cdot \mathbf{u}$, mientras que μ_i representa a las componentes de la corriente transversal, $\mu_i = \rho_0 (\nabla \times \mathbf{u})_i$. Con las definiciones anteriores y las sustituciones mencionadas, se obtiene el conjunto de las ecuaciones hidrodinámicas linealizadas:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - (\gamma - 1) \right] \delta p(\mathbf{r}, t) + C^2 w(\mathbf{r}, t) - \rho_0 \alpha^{-1} (\gamma - 1) \chi \nabla^2 \delta s(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (5.2.4.a)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \left(\frac{4}{3} \nu + \nu_B \right) \nabla^2 \right] w(\mathbf{r}, t) + \nabla^2 \delta p(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (5.2.4.b)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \chi \nabla^2 \right) \delta s(\mathbf{r}, t) - \alpha \rho_0^{-1} \chi \nabla^2 \delta p(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (5.2.4.c)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu \nabla^2 \right) \mu_1(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (5.2.4.d)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu \nabla^2 \right) \mu_2(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (5.2.4.e)$$

donde $\chi = \lambda(\rho_0 C_p)^{-1}$ es la difusividad térmica y $\nu = \eta \rho_0^{-1}$, $\nu_B = \kappa \rho_0^{-1}$, con $2\eta + \eta_2 = \frac{4}{3}\eta + \kappa \equiv \rho_0 \nu_l$. La variable ν_l se conoce como la viscosidad longitudinal.

El conjunto de ecuaciones (5.2.4) es un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales que, por conveniencia, se resuelve utilizando el método de la doble transformación Laplace-Fourier:

$$\bar{\delta x}_k(s) = \int_0^\infty dt e^{-st} \int_{-\infty}^\infty d^3 r e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \delta x(\mathbf{r}, t) \quad (5.2.5)$$

donde $s = \varepsilon + i\omega$ es la variable compleja de Laplace. Aplicando (5.2.5) a cada una de las variables del sistema (5.2.4) se obtiene un sistema de cinco ecuaciones transformadas. Los coeficientes de este sistema se utilizan para construir lo que se conoce como la ecuación hidrodinámica

matricial de dispersión dada por:

$$\begin{bmatrix} [s + (\gamma - 1)\chi k^2] & \rho_0 C^2 & \rho_0 \alpha^{-1} (\gamma - 1) \chi k^2 & 0 & 0 \\ -\rho_0^{-1} k^2 & [s + \nu_l k^2] & 0 & 0 & 0 \\ \rho_0^{-1} \alpha \chi k^2 & 0 & [s + \chi k^2] & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & [s + \nu k^2] & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & [s + \nu k^2] \end{bmatrix} \quad (5.2.6)$$

La solución de (5.2.4) vía (5.2.6) conduce a definir tres tipos diferentes de modos desacoplados para el sistema:

Modos acústicos: (5.2.7.a)

$$s_{\pm} = \pm i C k - \Gamma k^2$$

donde $\Gamma = \frac{1}{2}[\nu_l + (\gamma - 1)\chi]$. Este tipo de modos se propagan a la velocidad del sonido C y ocurren por la existencia de fenómenos de propagación debidos a fluctuaciones en la presión, a entropía constante, desacopladas de las fluctuaciones longitudinales del campo de velocidades.

Modo entrópico: (5.2.7.b)

$$s_0 = -\chi k^2$$

que corresponde al modo de difusividad térmica debido a la existencia de fluctuaciones en la entropía a presión constante. Dichas fluctuaciones no se propagan y dan lugar a un efecto netamente difusivo.

Modos cortantes: (5.2.7.c)

$$s_{i=1,2} = -\nu k^2$$

A partir de los resultados anteriores se construye la función de correlación para la densidad:

$$\langle \delta \rho_k^*(0) \widetilde{\delta \rho}_k(s) \rangle = \frac{(s + \nu_l k^2)(s + \gamma \chi k^2) + (1 - \gamma^{-1})(Ck)^2}{(s - s_0)(s - s_+)(s - s_-)} \langle \delta \rho_k^*(0) \delta \rho_k(0) \rangle \quad (5.2.8)$$

donde $\langle \delta \rho_k^*(0) \delta \rho_k(0) \rangle$ es el factor de estructura estático $S(k)$.

A partir de (5.2.8) se obtiene la expresión para la densidad espectral de las fluctuaciones en

la densidad, dada por:

$$\frac{S(\omega, k)}{S(k)} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{2\lambda k^2}{\omega^2 + (\lambda k^2)^2} + \frac{1}{\gamma} \left[\frac{\Gamma k^2}{(\omega + Ck)^2 + (\Gamma k^2)^2} + \frac{\Gamma k^2}{(\omega - Ck)^2 + (\Gamma k^2)^2} \right] + \frac{1}{\gamma} \frac{[\Gamma + (\gamma - 1)\chi]}{C} \left[\frac{k}{(\omega + Ck)^2 + (\Gamma k^2)^2} + \frac{k}{(\omega - Ck)^2 + (\Gamma k^2)^2} \right] \quad (5.2.9)$$

Esta última relación es la correspondiente a la forma del espectro que puede medirse con técnicas de la espectroscopía de dispersión de luz. En la gran mayoría de los casos dicho espectro se aproxima a la suma de tres lorentzianas que corresponden a los tres primeros términos de (5.2.9). La figura 5.1 ilustra el espectro obtenido para el argón líquido así como el origen de las tres líneas del espectro. El pico central o de Rayleigh tiene su origen en las fluctuaciones que ocurren a presión constante y corresponde al análisis del modo de difusividad térmica, (5.2.7.b). Las dos líneas situadas en las frecuencias $-Ck$ y $+Ck$ son las componentes de Stokes y de anti-Stokes, respectivamente, del doblete Brillouin-Mandelstam. Su naturaleza obedece a la existencia de fluctuaciones a entropía constante, correspondientes al análisis de los modos acústicos, (5.2.7.a).

La determinación experimental de las líneas del espectro Rayleigh-Brillouin permite evaluar la siguiente información sobre el sistema:

1.- Propiedades termodinámicas: El cociente de los calores específicos, $\gamma = C_p/C_v$; la velocidad del sonido adiabática, C ; la compresibilidad isotérmica, χ_T .

2.- Coeficientes de transporte: La difusividad térmica χ ; la viscosidad longitudinal, ν_l . De esta última variable, si se conoce el valor de η para el sistema, se podrá evaluar la viscosidad volumétrica, κ .

5.3 Fluctuaciones hidrodinámicas para mezclas binarias^(28,67).

El objetivo de esta sección es mostrar la generalización del análisis de las fluctuaciones hidrodinámicas, ilustrado en la sección anterior, al caso de mezclas binarias. Dicha extensión al caso de mezclas binarias es importante ya que permite evaluar el espectro de dispersión de luz para sistemas que, por ejemplo, puedan reaccionar químicamente. A continuación se describe a grandes rasgos el procedimiento de generalización que, en estructura, es similar al descrito en la sección 5.2 para el caso de un sistema monocomponente. La expresión correspondiente a (5.1.4) para

las fluctuaciones de la constante dieléctrica del caso monocomponente toma la siguiente forma para una mezcla binaria:

$$\delta\epsilon(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial p}\right)_{c,T} \delta p(\mathbf{r}, t) + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial c}\right)_{T,p} \delta c(\mathbf{r}, t) + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T}\right)_{p,c} \delta T(\mathbf{r}, t) \quad (5.3.1)$$

donde $\delta\epsilon$ es la fluctuación asociada a la concentración, c , y δp es la fluctuación de la presión, p , del sistema. Tanto la ecuación de continuidad, (5.2.2.a) como la ecuación de Navier-Stokes, (5.2.2.b) son válidas para la mezcla, con los factores de compresibilidad y de expansión térmica y las viscosidades cortante y volumétrica, correspondientes al sistema total. La ecuación linealizada para la energía está dada por:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \chi \nabla^2\right) T(\mathbf{r}, t) - C_p^{-1} k_T \left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{T,p} \frac{\partial}{\partial t} c(\mathbf{r}, t) + C_p^{-1} T_0 \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{c,T} \frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (5.3.2)$$

donde s es la entropía, μ es el potencial químico y χ es la difusividad térmica de la mezcla. La variable k_T es el cociente de la difusión térmica, dado por:

$$\frac{k_T}{T_0} = -\frac{D'}{D} c(c-1) \quad (5.3.3)$$

siendo D el coeficiente de difusión y D' el coeficiente de difusión térmica. La ecuación de difusión para la concentración de una mezcla binaria es:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}^c(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (5.3.4)$$

en esta última expresión $\mathbf{j}^c(\mathbf{r}, t)$ es el flujo de difusión linealizado, dado por:

$$\mathbf{j}^c(\mathbf{r}, t) = -D \left[\nabla c(\mathbf{r}, t) + T_0^{-1} k_T \nabla T(\mathbf{r}, t) + p_0^{-1} k_p \nabla p(\mathbf{r}, t) \right] \quad (5.3.5)$$

La variable k_p está dada por:

$$\frac{k_p}{p_0} = \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{c,T} \left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{T,p}^{-1} = \frac{D''}{D} c(c-1) \quad (5.3.6)$$

donde D^* es el coeficiente de baro-difusión. Para describir el estado del sistema se utiliza el conjunto de variables estadísticamente independientes (p, c, ϕ) con:

$$\phi = T - \frac{T_0}{\rho_0} \frac{\alpha}{c_p} p \quad (5.3.7)$$

en esta última relación c_p es el valor del calor específico de la mezcla a un valor constante de c . Con la descripción del sistema obtenida al utilizar el conjunto de variables (p, c, ϕ) , la fluctuación para la constante dieléctrica dada por (5.3.1) se transforma en:

$$\delta\varepsilon(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial p}\right)_{c,\phi} \delta p(\mathbf{r}, t) + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)_{\phi,p} \delta c(\mathbf{r}, t) + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\phi}\right)_{p,c} \delta\phi(\mathbf{r}, t) \quad (5.3.8)$$

con:

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial p}\right)_{c,\phi} = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial p}\right)_{s,c}; \quad \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)_{\phi,p} = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)_{p,T}; \quad \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\phi}\right)_{p,c} = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_{p,c}$$

A partir de este punto el método sigue las mismas líneas mostradas en la sección anterior para el caso de un sistema monocomponente. Las ecuaciones hidrodinámicas se linealizan, incluyendo la ecuación (5.3.4) que es la ecuación de difusión para la concentración del sistema. Dicha linealización de las ecuaciones hidrodinámicas se efectúa de tal forma que se obtengan expresiones en función de las fluctuaciones δp , δc , $\delta\phi$ y de la corriente longitudinal $w = \rho_0 \nabla \cdot \mathbf{u}$. A las ecuaciones linealizadas se aplica nuevamente, como en el caso de un sistema monocomponente, la transformación doble de Laplace-Fourier dada por (5.2.5), obteniéndose entonces la matriz de los coeficientes de la ecuación de dispersión:

$$\begin{bmatrix} [s + Dk^2] & \varphi Dk^2 & T_0^{-1} k_T Dk^2 & 0 \\ C^2 \rho_0^2 \left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{T,p} \varphi Dk^2 & \{s + [C^2 \rho_0^2 \left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{T,p} \varphi D + C^2 \alpha^2 T_0 C_p^{-1} \chi] k^2\} & \{C^2 \rho_0^2 \frac{k_T}{T_0} \left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{T,p} \varphi D + C^2 \rho_0 \alpha \chi\} k^2 & \rho_0 C^2 \\ \frac{k_T}{C_p} \left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{T,p} Dk^2 & \left\{\frac{k_T}{C_p} \left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{T,p} \varphi D + C_p^{-1} T_0 \alpha \rho_0^{-1} \chi\right\} k^2 & \{s + [\chi + \frac{k_T^2}{T_0 C_p} \left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{T,p} D] k^2\} & 0 \\ 0 & -\rho_0^{-1} k^2 & 0 & [s + \nu_l k^2] \end{bmatrix} \quad (5.3.9)$$

donde:

$$\varphi = \frac{k_p}{\rho_0} + \frac{k_T}{T_0} \left(\frac{\alpha T_0}{C_p \rho_0} \right) \quad (5.3.10.a)$$

y:

$$C = \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{s,c}^{-\frac{1}{2}} \quad (5.3.10.b)$$

La solución a orden k^2 para la ecuación de dispersión permite obtener los modos:

$$s_{\pm} = \pm i C k - \Gamma k^2 \quad (5.3.11.a)$$

con

$$\Gamma = \frac{1}{2} [\nu_l + (\gamma - 1)\chi + \sigma D] \quad (5.3.11.b)$$

$$\sigma = (C \rho_0 \varphi)^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{T,p} \quad (5.3.11.c)$$

y:

$$s_{\pm}^0 = -\frac{1}{2}(\chi + \Xi)k^2 \pm \frac{1}{2}(\chi - \Xi)k^2 \left[1 + \frac{4\chi\delta}{(\chi - \Xi)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.3.11.d)$$

con $\Xi = D + \delta = D \left[1 + \frac{k_p^2}{T_0 C_p} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{T,p} \right]$. La solución del sistema de ecuaciones de dispersión, transformadas de acuerdo a (5.2.5), se utiliza para construir las funciones de correlación:

$$\frac{\langle \delta p_k^*(0) \widetilde{\delta p}_k(s) \rangle}{\langle \delta p_k^*(0) \widetilde{\delta p}_k(0) \rangle}; \quad \frac{\langle \delta c_k^*(0) \widetilde{\delta c}_k(s) \rangle}{\langle \delta c_k^*(0) \widetilde{\delta c}_k(0) \rangle}; \quad \frac{\langle \delta \phi_k^*(0) \widetilde{\delta \phi}_k(s) \rangle}{\langle \delta \phi_k^*(0) \widetilde{\delta \phi}_k(0) \rangle}; \quad \frac{\langle \delta c_k^*(0) \widetilde{\delta \phi}_k(s) \rangle}{\langle \delta c_k^*(0) \widetilde{\delta c}_k(0) \rangle} \quad (5.3.12)$$

A partir de las expresiones obtenidas para el conjunto de funciones de correlación dadas por (5.3.12) se obtiene la expresión para la densidad espectral de las fluctuaciones de la constante dieléctrica, ϵ . Dicha densidad espectral está compuesta, en forma similar al caso de un sistema monocomponente, por un doblete de Brillouin, $S_{\epsilon\epsilon}^H(k, \omega)$ y una línea central, o de Rayleigh, $S_{\epsilon\epsilon}^L(k, \omega)$. En el experimento de Brillouin se mide $S_{\epsilon\epsilon}^H(k, \omega)$, cuya expresión involucra dos

lorentzianas principales y una contribución pequeña, no lorentziana, es decir:

$$\begin{aligned}
 S_{cc}^B(k, \omega) = \rho_0 \frac{k_B T}{\chi_s} & \left\{ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{s,c}^2 \left[\frac{\Gamma k^2}{(\omega + Ck)^2 + (\Gamma k^2)^2} + \frac{\Gamma k^2}{(\omega - Ck)^2 + (\Gamma k^2)^2} \right] + \right. \\
 & + \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{s,c}^2 \frac{(\omega - \Gamma)k}{C} - 2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{s,c} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)_{T,p} \varphi \frac{Dk}{C} + \right. \\
 & \left. \left. - 2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{s,c} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{p,c} \left(\frac{\alpha T_0}{\rho_0 C_p} \frac{\chi k}{C} + \varphi \frac{T_0}{k T} \frac{\delta k}{C} \right) \right] \times \right. \\
 & \left. \left[\frac{\omega + Ck}{(\omega + Ck)^2 + (\Gamma k^2)^2} - \frac{\omega - Ck}{(\omega - Ck)^2 + (\Gamma k^2)^2} \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{5.3.13}$$

donde χ_s es la compresibilidad adiabática a concentración constante. Entre las diferencias que se observan para las densidades espectrales obtenidas en los casos monocompente, relación (5.2.10) y de una mezcla binaria, expresión (5.3.13), puede señalarse que la inclusión de la ecuación de difusión para la concentración del sistema, (5.3.4), ocasiona que el ancho de las líneas de Brillouin, proporcional a la variable Γ , incluya en forma adicional el término $\frac{(C\rho_0\varphi)^2 D}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{T,p}$ para el caso de la mezcla, con respecto a la expresión de Γ del caso monocompente. Es decir, que una característica de la medición directa del espectro de Brillouin de una mezcla binaria, como es el determinar Γ , involucra a las propiedades del sistema: difusión, D , potencial químico, μ y concentración, c . En la sección 2.2 del capítulo 2 del presente trabajo se describe a grandes rasgos el arreglo experimental típico para la determinación del ancho de las líneas de Brillouin, utilizado tanto para sistemas monocompentes como para mezclas binarias. En dicha sección se proporcionan además, las características más importantes de las evaluaciones experimentales para la viscosidad volumétrica, realizadas con los experimentos de dispersión de luz (Brillouin).

Apéndice A.

LA VISCOSIDAD VOLUMETRICA Y LOS PROCESOS DE RELAJAMIENTO⁽¹³⁾.

Esta sección tiene como objetivo el mostrar cómo un análisis de los efectos irreversibles de la propagación del sonido en un fluido viscoso, realizado en el marco de la termodinámica del no-equilibrio⁽¹³⁾, conduce a una expresión para el coeficiente de absorción sónica. Dicha expresión contiene los efectos producidos por los diversos procesos fuera del equilibrio que pueden tener lugar en el sistema. Entre los procesos irreversibles que acompañan a la propagación del sonido en un medio, y que dan lugar a la absorción y dispersión del mismo, pueden citarse la conducción del calor, los flujos viscosos y los procesos de relajamiento. Como un ejemplo del análisis de un proceso de relajamiento pueden citarse los trabajos de García-Colín et al⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ en los que se estudian las características de la propagación del sonido para fluidos en los que ocurre una reacción química. En estos trabajos⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ el proceso de relajamiento es la reacción química mencionada.

Si se considera al sistema como un fluido isotrópico en el cual tienen lugar: un único proceso de relajamiento, la conducción del calor y fenómenos de tipo viscoso, entonces la evolución en el tiempo de la entropía s de Gibbs está dada por:

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{d\epsilon}{dt} + p \frac{dV}{dt} - A \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{A.1})$$

donde t es el tiempo, ϵ es la energía interna específica, T es la temperatura, p es la presión termodinámica, V es el volumen, A es la fuerza termodinámica asociada al proceso de relajamiento y ξ es su variable de progreso. Por ejemplo, en el caso en el que el proceso de relajamiento a ocurrir en el sistema sea una reacción química, la variable A representa la afinidad química para la reacción, mientras que ξ es su grado de avance⁽¹⁵⁾. El balance de entropía obtenido a partir de las leyes de conservación para la energía y para la entropía (A.1) está dado por:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma \quad (\text{A.2})$$

siendo $\rho \equiv V^{-1}$, la densidad numérica del sistema y \mathbf{J}_s el flujo de entropía dado por:

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q}{T} \quad (\text{A.3.a})$$

y la fuente de entropía:

$$\sigma = -\mathbf{J}_q \cdot \frac{\nabla T}{T^2} - \frac{\mathbf{\Pi}(\nabla \cdot \mathbf{u})}{T} - \frac{\overset{0}{\mathbf{\Pi}} : (\overset{0}{\nabla \mathbf{u}})}{T} - \frac{\rho}{T} \frac{d\xi}{dt} A \geq 0 \quad (\text{A.3.b})$$

Las ecuaciones fenomenológicas que relacionan los flujos de calor y de momento con sus respectivas fuerzas termodinámicas, incluidas en (A.3) y en las que no se han de considerar los efectos cruzados con A , están dadas por:

Flujo de calor:

$$\mathbf{J}_q = -\lambda(\nabla T) \quad (\text{A.4.a})$$

Un tercio de la traza del tensor de presión viscosa:

$$\mathbf{\Pi} = -\kappa(\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (\text{A.4.b})$$

Parte simétrica con traza cero, del tensor de presión viscosa:

$$\overset{0}{\mathbf{\Pi}} = -2\eta(\overset{0}{\nabla \mathbf{u}}) \quad (\text{A.4.c})$$

En las dos últimas relaciones la parte viscosa del tensor de presión, $\mathbf{\Pi}$, se define por la relación

$$\mathbf{P} = p\mathbf{I} + \mathbf{\Pi} \quad (\text{A.4.d})$$

donde \mathbf{P} es el tensor de presión, \mathbf{I} es el tensor unitario y p es la presión del sistema.

La ecuación fenomenológica para el proceso de relajamiento está dada por:

$$\frac{d\xi}{dt} \equiv -\beta A \quad (\text{A.5.a})$$

donde β es una cantidad positiva. El tiempo de relajamiento, τ , asociado al proceso y a (A.5.a) se define como el tiempo característico en el que ξ disminuye en un factor e^{-1} su valor inicial

cuando V y s son constantes. Dicho tiempo de relajamiento está dado por:

$$\tau = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \xi}{\partial A} \right)_{V,s} \quad (\text{A.5.b})$$

Para todo el fluido se ha de suponer que la conductividad térmica, λ , la viscosidad constante η , y la viscosidad volumétrica, κ , son uniformes. Se supone además que los procesos de relajamiento y de transporte son independientes, relacionados entre sí por los coeficientes viscoreactivos (es decir, no habrán efectos cruzados con $\nabla \cdot \mathbf{u}$). Se han de desprestigiar también aquellos efectos disipativos debidos a la viscosidad rotacional. La ley de la conservación de la masa del sistema es:

$$\rho \frac{dV}{dt} = \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (\text{A.6.a})$$

Para la conservación del momento se tiene la ecuación de Navier-Stokes:

$$\rho \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{u} + \left(\frac{1}{3} \eta + \kappa \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (\text{A.6.b})$$

Mientras que la expresión para la energía está dada por:

$$\rho \left(\frac{d\epsilon}{dt} + p \frac{dV}{dt} \right) = \kappa (\nabla \cdot \mathbf{u})^2 + 2\eta \frac{\mathbf{u}}{(\nabla \cdot \mathbf{u})} : \left(\frac{\mathbf{u}}{(\nabla \cdot \mathbf{u})} \right) + \lambda \Delta T \quad (\text{A.6.c})$$

Se cuenta además con las tres ecuaciones de estado para el sistema:

$$p = p(V, \xi, s) \quad (\text{A.7.a})$$

$$A = A(V, \xi, s) \quad (\text{A.7.b})$$

$$T = T(V, \xi, s) \quad (\text{A.7.c})$$

De esta forma se tiene un sistema conformado por las ocho ecuaciones (A.1), (A.3.b), (A.5.a), (A.6) y (A.7), escalares todas ellas a excepción de (A.6.b), para las ocho variables, V , \mathbf{u} , p , ϵ , T , s , A y ξ . En principio este sistema se puede resolver, junto con las condiciones iniciales y a la frontera necesarias. La aproximación acústica es aquella en la que se linealiza el sistema mencionado, de tal forma que únicamente se mantengan a primer orden las desviaciones de las variables involucradas con respecto a un estado de referencia, que es un estado de equilibrio

termodinámico y de reposo para el sistema. Denotando con un subíndice 0 a dicho estado de referencia se tendrá, por ejemplo, para la temperatura T el cambio a $T - T_0$, para la densidad numérica ρ el cambio a $\rho - \rho_0$, etc. Teniendo en cuenta que la afinidad se anula en el equilibrio ($A_0 = 0$), se obtiene el siguiente sistema de relaciones para dicha aproximación acústica:

$$\rho_0 \frac{\partial v}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (\text{A.8.a})$$

$$\rho_0 \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{u} + \left(\frac{1}{3} \eta + \kappa \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (\text{A.8.b})$$

$$\rho_0 \frac{\partial \epsilon}{\partial t} = -p_0 \rho_0 \frac{\partial V}{\partial t} + \lambda \Delta T \quad (\text{A.8.c})$$

$$T_0 \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial \epsilon}{\partial t} + p_0 \frac{\partial V}{\partial t} \quad (\text{A.8.d})$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = -\beta A \quad (\text{A.8.e})$$

$$p - p_0 = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{s,\xi} (V - V_0) + \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{V,s} (\xi - \xi_0) + \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_{V,\xi} (s - s_0) \quad (\text{A.8.f})$$

$$A = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{s,\xi} (V - V_0) + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{V,s} (\xi - \xi_0) + \left(\frac{\partial A}{\partial s} \right)_{V,\xi} (s - s_0) \quad (\text{A.8.g})$$

$$T - T_0 = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{s,\xi} (V - V_0) + \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{V,s} (\xi - \xi_0) + \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{V,\xi} (s - s_0) \quad (\text{A.8.h})$$

El método de solución plantea entonces que se exprese a cada una de las ocho variables físicas del sistema (A.8), y denotadas por $q(\mathbf{r}; t)$, mediante la integral de Fourier:

$$q(\mathbf{r}; t) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^4 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{q}(\mathbf{k}; \omega) e^{-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{k} d\omega \quad (\text{A.9})$$

Si se define:

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} + i\vec{\alpha} \quad (\text{A.10.a})$$

$$\mathbf{k} = k\hat{\mathbf{m}}\vec{\alpha} = \alpha\hat{\mathbf{m}} \quad (\text{A.10.b})$$

se encuentra que la variable $q(\mathbf{r}, t)$ puede expresarse en términos de una superposición de ondas, parcialmente atenuadas, con amplitud $\hat{q}(\mathbf{K}; \omega)e^{-\vec{\alpha} \cdot \mathbf{r}}$, y velocidad de fase $C = \frac{\omega}{k}$, propagándose en la dirección de $\hat{\mathbf{m}}$. Los vectores \mathbf{k} y $\vec{\alpha}$ son vectores paralelos, mientras que $\hat{\mathbf{m}}$ es un vector unitario. El factor α representa la atenuación de la amplitud de las ondas por unidad de longitud, ω es su frecuencia y k es el número de onda. Por tanto, (A.9) toma la forma:

$$i\mathbf{K}\hat{q}(\mathbf{K}; \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \nabla q(\mathbf{r}; t) e^{i\omega t - i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} dt \quad (\text{A.11})$$

Efectuando la transformación de Fourier (A.11) para las ecuaciones (A.8) de la aproximación acústica, se obtiene un conjunto de ecuaciones en las variables \hat{V} , \hat{u} , \hat{p} , $\hat{\epsilon}$, \hat{T} , \hat{s} , \hat{A} y $\hat{\xi}$ que representan las transformadas de Fourier de $V - V_0$, $u - u_0$, $p - p_0$, $\epsilon - \epsilon_0$, $T - T_0$, $s - s_0$, $A - A_0$ y $\xi - \xi_0$, respectivamente, todas ellas funciones de \mathbf{K} y ω . La solución a dicho sistema de ecuaciones existirá siempre y cuando el determinante del conjunto de coeficientes sea cero, lo cual es equivalente a tener una relación de variable compleja entre ω y \mathbf{K} de la forma $f(\omega; \mathbf{K} \cdot \mathbf{K}) = 0$. Por tanto, la solución buscada estará dada por la superposición de ondas de sonido cuyos valores ω y \mathbf{K} obedecen a la relación $f(\omega; \mathbf{K} \cdot \mathbf{K}) = 0$. Se tendrá así que la velocidad C y el factor de atenuación para la amplitud α de dicha superposición de ondas quedarán determinados, en forma única, por la frecuencia ω . A partir de las relaciones (A.10)

se obtiene que:

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{K} = k^2 - \alpha^2 + 2ik\alpha \quad (\text{A.12})$$

es decir, ni la velocidad de propagación del sonido C , ni el factor de atenuación de la amplitud, γ , dependen de la dirección de propagación $\hat{\mathbf{m}}$. De la relación (A.10.b) se observa que \mathbf{u} , la velocidad del fluido, es un vector paralelo a \mathbf{K} , por lo que la polarización de las ondas de sonido es de tipo longitudinal, es decir, la vibración ocurre en la misma dirección de propagación.

Después de eliminar algebraicamente a las variables $\hat{\epsilon}$ y \hat{s} en las ecuaciones transformadas según (A.11) y tras obtener una serie de expresiones que relacionan a \hat{p} , \hat{T} , $\hat{\xi}$ y \hat{A} linealmente con \hat{V} , es decir, $\hat{p} = \hat{k}_p \hat{V}$, $\hat{\xi} = \hat{k}_\xi \hat{V}$, $\hat{A} = \hat{k}_A \hat{V}$ y $\hat{T} = \hat{k}_T \hat{V}$, se obtiene lo que se conoce como el conjunto de las susceptibilidades acústicas, dadas por los coeficientes de \hat{V} en dichas relaciones. Al eliminar los términos que contienen a la conductividad térmica a segundo orden, es decir, en λ^2 , y considerando únicamente los efectos lineales en λ , η y κ , se obtiene, a partir de la susceptibilidad que relaciona a \hat{p} con \hat{V} , la expresión entre la frecuencia ω y $\mathbf{K} \cdot \mathbf{K}$:

$$\frac{\omega^2}{\mathbf{K} \cdot \mathbf{K}} = C_0^2 - \frac{i\omega}{\rho_0} \left(\frac{4}{3}\eta + \kappa + \bar{\kappa}_v + \lambda \frac{c_{p,A} - c_{v,A}}{c_{p,A} \cdot c_{v,A}} \right) \quad (\text{A.13})$$

donde C_0 es la velocidad del sonido en ausencia de procesos irreversibles y $\bar{\kappa}_v$ es la viscosidad de relajamiento efectiva, dada por:

$$\bar{\kappa}_v = \frac{k_B T}{\rho_0} \left(\frac{\partial \xi}{\partial V} \right)_{A,s}^2 \geq 0 \quad (\text{A.14})$$

Las cantidades $c_{p,A}$ y $c_{v,A}$ son los calores específicos a presión y afinidad constantes, y a volumen y afinidad constantes, respectivamente. En la obtención de (A.13) se ha supuesto además que $\omega\tau \ll 1$ (límite de bajas frecuencias). La velocidad del sonido está dada por:

$$C \equiv \frac{k}{\omega} = C_0 \quad (\text{A.15})$$

mientras que el factor de atenuación es:

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2C_0^3 \rho_0} \left(\frac{4}{3} \eta + \kappa + \bar{\kappa}_v + \lambda \frac{c_{p,A} - c_{v,A}}{c_{p,A} \cdot c_{v,A}} \right) \quad (\text{A.16.a})$$

que es proporcional al cuadrado de la frecuencia. Este factor de atenuación muestra el carácter aditivo de los cuatro efectos de relajamiento dados por la viscosidad cortante, η , la viscosidad volumétrica, κ , la viscosidad de relajamiento, $\bar{\kappa}_v$, y la conductividad térmica, λ .

Sustituyendo la expresión $\omega = 2\pi f$ en (A.16.a), se tiene que:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{C_0^3 \rho_0} \left(\frac{4}{3} \eta + \kappa + \bar{\kappa}_v + \lambda \frac{c_{p,A} - c_{v,A}}{c_{p,A} \cdot c_{v,A}} \right) \quad (\text{A.16.b})$$

Esta última relación contiene a aquella proporcionada por Stokes-Kirchhoff, referida en la sección 1.1 de este trabajo (ecuación (1.2.3)), sin el término correspondiente a la viscosidad de relajamiento, $\bar{\kappa}_v$. Dicho término describe los efectos vinculados con los procesos de relajamiento moleculares que ocurren durante el proceso de absorción del sonido. Por tanto, se puede afirmar que (como fue señalado en la sección 1.2 de este trabajo) la viscosidad volumétrica, κ , es un coeficiente de transporte independiente de cualquier interpretación en términos de aquellos procesos de relajamiento inducidos por el intercambio de energía entre los grados de libertad externos (traslacionales) e internos (vibracionales y rotacionales) de los componentes del sistema.

Bibliografía.

1.- Fluid Mechanics

L. D. Landau and E. M. Lifshitz. Pergamon Press, (1959).

2.- Bulk Viscosity of Dense Simple Fluid Mixtures.

John Karkheck and G. Stell. J. Chem. Phys. 71(9), 3636, (1979).

3.- Supersonic Phenomena.

William T. Richards. Rev. Mod. Phys. 11, 36, (1939).

4.- Ultrasonic Absortion. An Introduction to the Theory of Sound Absortion and Dispersion in Gases, Liquids and Solids.

A. H. Bhatia. Dover. Oxford University Press, (1967).

5.- The Second Coefficient of Viscosity of Liquids and Gases.

S. M. Karim and L. Rosenhead. Rev. Mod. Phys. 24(2), 108, (1952).

6.- Viscosity and heat conduction losses. [Cita [54] de la referencia 5].

G. Stokes. Trans. Cambridge Phil. Soc. 8, 297, (1845).

7.- Supersonic Absortion and Stokes Viscosity Relation.

L. Tisza. Phys. Rev. 61, 531, (1942).

8.- Attenuation of sound and the constant of radiation of air. [Cita [15] de la referencia 5].

Phys. Rev. 6, 129, (1898).

9.- Lord Rayleigh [Cita [44] de la referencia 5].

Nature 86, (1891).

10.-G. Stokes. [Citas [11] y [12] de la referencia 7].

Math. Phys. Artículo 1, 88 y Artículo 3, 136.

11.- Dispersion and absorption of high frequency sound waves.

K. F. Herzfeld and F. O. Rice. Phys. Rev. 31, 691, (1928).

12.- N. Neklepajew. [Cita [1] de la referencia 11].

Ann. d. Physik **35**, 73, (1911).

13.- Non-equilibrium Thermodynamics.

S. R. De Groot and P. Mazur. North Holland Publishing Co., Amsterdam, (1962).

14.- The bulk viscosity and the chemical relaxation measurements within the context of thermodynamics.

S. M. T. de la Selva and L. S. García-Colín. *Kinam*, **2**, 435, (1980).

15.- On the propagation of sound in chemically reacting fluids.

L. S. García-Colín and S. M. T. de la Selva. *Physica* **75**, 37, (1974).

16.- Thermodynamic interpretation of sound waves attenuation data for chemically reacting systems.

S. M. T. de la Selva and L. S. García-Colín. *J. Chem. Phys.* **72**(1), 277, (1980).

17.- Temperature Dependence of Bulk Viscosity in Liquid Argon.

J. A. Cowan and R. N. Ball. *Can. J. Phys.*, **50**, 1881, (1972).

18.- Ultrasonic attenuation and bulk viscosity in liquid krypton.

J. A. Cowan and R. N. Ball. *Can. J. Phys.*, **58**, 74, (1980).

19.- Ultrasonic attenuation and bulk viscosity of liquid xenon.

J. A. Cowan and R. N. Ball. *Can. J. Phys.*, **59**, 1280, (1981).

20.- Experimental Bulk Viscosities of argon, Krypton and Xenon near their triple point.

P. Malbrunot, A. Boyer, E. Charles, H. Abachi. *Phys. Rev. A* **27**(3), 1523, (1983).

21.- S. A. Mikhailenko, B. G. Dudar and V. A. Schmidt. [Cita [16] de la referencia 20].

Fiz. Nizk. Tem. **1**, 109, (1975).

22.- Sound Absorption and Velocity and Liquefied Argon, Oxygen, Nitrogen and Hydrogen.

J. K. Galt. *J. Chem. Phys.* **16**, 505, (1948).

23.- Ultrasonic Attenuation in Liquid Argon.

D. G. Naugle and C. F. Squire. *J. Chem. Phys.* **42**, 3725, (1965).

24.- Density Dependence of the Bulk Viscosity in Argon.

W. M. Madigosky. *J. Chem. Phys.* **46**(11), 4441, (1967).

25.- Water. A comprehensive treatise.

Vol. I. *The Physics and Physical Chemistry of Water.* Plenum Press, (1972).

26.- Acoustical Behavior of Critical Mixtures.

Singh, R. P., Darbari, G. S. and Verma, G. S. *Phys. Rev. Lett.* **16**, 1150, (1966).

27.- Absorption of Sound Near the Critical Point of the Nitrobenzene-Iso-octane System.

Anantaraman, V., Walters, B., Edmonds, D. Plugs, *J. Chem. Phys.* **44**, 2651, (1966).

28.- Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics.

Bruce J. Berne and Robert Pecora. John Wiley & Sons, (1976).

29.- Bulk Viscosity of Liquid Argon, Krypton and Xenon.

H. Y. Barahudin, D. A. Jackson and P. E. Schoen. *Phys. Lett. A* **51**(7), 409, (1975).

30.- Molecular Scattering of Light.

Immanuel L. Fabelinskii. Plenum Press, (1968).

31.- Theory of Simple Liquids.

Jean Pierre Hansen and Ian R. McDonald. Academic Press, (1976).

32.- Statistical Mechanics.

D. A. Mc Quarrie. Harper & Row, (1976).

33.- Computer simulation of many-body dynamics.

William G. Hoover. *Phys. Today* Jan., **44**, (1984).

34.- Bulk Viscosity of model fluids.

A comparison of equilibrium and non-equilibrium molecular dynamics results.

Claus Hobeisel. *J. Chem. Phys.* **86**(4), 2328, (1987).

35.- Liquid State Chemical Physics.

R. O. Watts and I. J. McGee. John Wiley & Sons, (1976).

36.- Computer "experiments" on Classical fluids IV. Transport Properties and Time-Correlation Functions of the Lennard-Jones Liquid near its triple point.

D. Levesque, L. Verlet and Juhani Kürkijarvi. Phys. Rev. A, 7(5), 1690, (1973).

37.- Liquid State Physics. A Statistical Mechanical Introduction.

Clive A. Croxton. Cambridge University Press, (1974).

38.- Time-Correlation functions and transport coefficients in Statistical Mechanics.

Robert Zwanzig. Ann. Rev. Phys. Chem., 10, 67, (1965).

39.- The Bulk Viscosity of a Square-well fluid.

C. Joslin, C. Gray, J. P. Michels, J. Karkheck. Mol. Physics, Vol. 69, No. 3, (1990).

40.- Exact Molecular Dynamics and Kinetic Theory for thermal transport coefficients of the Lennard-Jones argon fluid in a wide region of states.

P. Borgelt, C. Hoheisel, G. Stell. Phys. Rev. A, 42(2), 789, (1990).

41.- Prediction of transport properties for Lennard-Jones fluids and their binary mixtures using the effective-diameter hard-sphere kinetic theory.

R. Castillo, A. Villaverde and J. Orozco. Mol. Phys. 74(6), 1315, (1991).

42.- Classical Kinetic Theory of Fluids.

P. Resibois, M. De Leener. John Wiley & Sons, (1977).

43.- An Introduction to the Theory of the Boltzmann Equation.

S. Harris. Holt, Rinehart and Wiston, Inc., (1971).

44.- Kinetic Theory. Classical, Quantum and Relativistic Descriptions.

Richard L. Liboff. Prentice Hall, (1990).

45.- Transport Phenomena. Lecture Notes in Physics No. 31.

On the Enskog hard-sphere kinetic equation and the transport phenomena of dense simple gases.

M. G. Velarde. Springer Verlag, 288, (1974).

46.- Molecular Theory of Gases and Liquids.

- J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss. John Wiley & Sons, (1964).
- 47.- The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases.**
S. Chapman, T. G. Cowling. Cambridge University Press, 3a. Ed.
- 48.- Kinetic Theory of Multicomponent Dense Fluid Mixtures of Rigid Spheres.**
M. K. Than, K. E. Gubbins. J. Chem. Phys. **55**, 268, (1971).
- 49.- On the Enskog-Thorne Theory for a Binary Mixture of Dissimilar Rigid Spheres.**
L. Barajas, L. S. García-Colín, E. Piña. J. Stat. Phys. **7**(2), 161, (1973).
- 50.- The modified Enskog equation for mixtures.**
H. van Beijeren, M. H. Ernst. Physica **70**, 225, (1973).
- 51.- The modified Enskog equation.**
H. van Beijeren and M. H. Ernst. Physica **68**, 437, (1973).
- 52.- The non-linear Enskog-Boltzmann equation.**
H. van Beijeren and M. H. Ernst. Phys. Let. A **43**(4), 367, 1973.
- 53.- The Enskog theory for multicomponent mixtures. I. Linear transport theory.**
M. López de Haro, E. G. D. Cohen, J. M. Kincaid. J. Chem. Phys., **78**, 2746, (1983).
- 54.- H Theorem for the (Modified) Nonlinear Enskog Equation.**
P. Resibois. Phys. Rev. Let. **40**(22), 1409, (1978).
- 55.- Mathematical Theory of Transport Processes in Gases.**
J. H. Ferziger, H. G. Kaper. North Holland Publishing Company, (1972).
- 56.- Statistical Mechanics. Part. B. The Kinetic Theory of Gases.**
J. R. Dorfman, H. van Beijeren. B. J. Berne, Plenum Press, 65, (1977).
- 57.- Transport Phenomena in Fluids. The Kinetic Theory of Dilute Gases.**
E. G. D. Cohen, Howard J. M. Hanley. Marcel Dekker, INC., (1969).
- 58.- Coeficientes de Transporte con Teorías Cinéticas. Tesis Doctoral.**
R. Castillo. Facultad de Ciencias, U. N. A. M., (1985).

- 59.- Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres.**
N. Carnahan and K. Starling. *J. Chem. Phys.* **51**(2), 635, (1969).
- 60.- The Enskog Theory for multicomponent mixtures II. Mutual Diffusion.**
J. Kincaid, M. López de Haro and E. Cohen. *J. Chem. Phys.* **79**(9), 4509, (1983).
- 61.- Upper bounds on free energies in terms of hard-sphere results.**
Jayendran Rasaiah and G. Stell. *Mol. Phys.* **18**(2), 249, (1970).
- 62.- Matrix Elements of the Boltzmann Collision Operator for Gas Mixtures.**
M. J. Lindenfeld and, B. Shizgal. *Chem. Phys.* **41**, 81, (1979).
- 63.- Correlation Method for the Shear Viscosity of Fluid Mixtures at Moderate Densities.**
R. Castillo, S. Castañeda. *J. Non-Eq. Thermod.* **14**, 69, (1989).
- 64.- Transport Coefficients of Fluid Mixtures.**
R. Castillo, M. López de Haro and E. Martina. *Int. J. of Therm.*, **7**(4), 851, (1986).
- 65.- Prediction of Transport Properties. 1. Viscosity of Fluids and Mixtures.**
F. Ely and H. J. M. Hanley. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 323, (Nov. 1981).
- 66.- A Computer Program for the Prediction of Viscosity and Thermal Conductivity in Hydrocarbon Mixtures.**
J. F. Ely and H. J. M. Hanley. *Natl. Bur. Stand. (U. S.). Tech. Note* 1039, (1981).
- 67.- Molecular Hydrodynamics.**
Jean Pierre Boon, Sidney Lp. Mc Graw Hill, (1980).
- 68.- Equilibrium Structure and Molecular Motion in Liquids.**
D. Chandler. *Acc. of Chemical Research*, Vol. 7, (1974).
- 69.- Applied Statistical Mechanics**
Thomas M. Reed, Keith E. Gubbins. Mc Graw-Hill, (1973).
- 70.- Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres.**
G. Mansoori, N. Carnahan, K. Starling, T. Leland. *J. Chem. Phys.*, **54**, 1523, (1971).
- 71.- Sound Attenuation in Simple Carboxylic Acids.**

P. F. Keegan and S. L. Whittenburg. *J. Phys. Chem.* **86**, 4622, (1982).

72.- Ultrasonic and Light-Scattering Studies of Carbon Tetrachloride.

E. Carome, W. Nichols, C. Kunshtis-Swyt, S. Singal. *J. Chem. Phys.* **40**(3), 1013, (1968).

73.- Hypersonic Attenuation in the Simple Amides.

Goodman, Jain, McKinnon, Whittenburg. *J. Phys. Chem.*, **91**, 1634, (1987).