



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

✓ **MODELO CINÉTICO
PARA LA TERMOFORÉISIS**

TESIS QUE PRESENTA

✓ **SALAS JUÁREZ MA. SIRENIA IRMA**

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE

✓ **MAESTRÍA EN FÍSICA**

CON LA ASESORÍA DE LA

DRA. ROSA M. VELASCO B.

✓ Junio de 1998

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

✓ **DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

1998

UNIDAD IZTAPALAPA

Av. Michoacán y La Purísima, Col. Vicentina, 09340 México, D.F. Tel.: 724-4600 TELEFAX: (5) 612 0885

ÍNDICE

I. Introducción	1
II. Coeficientes de Transporte	5
II.1 La ecuación de Boltzmann	5
II.2 Ecuaciones de Movimiento	10
II.3 Coeficientes de Transporte Generalizados	14
II.4 Ecuaciones de Fourier y de Fick	22
III. Ecuación de Fokker-Planck	24
III.1 Ecuación de Boltzmann para las partículas masivas	26
III.2 Desarrollo de $J(f_1, f_0)$ en términos del cociente de masas δ	27
III.3 La función de distribución del gas ligero	34
III.4 La Fuerza Termoforética	39
IV. La Fuerza Termoforética	42
IV.1 Potencial de Esfera Dura	43
IV.2 Valores Experimentales para la Conductividad Térmica del gas ligero	45
IV.3 Potencial de Maxwell	47
IV.4 La partícula Browniana en presencia de una Fuerza externa	47
IV. La velocidad Termoforética	48
V. Aerosol	50
VI. Conclusiones y Perspectivas	58
Apéndice A	60
Apéndice B	64
Referencias	66

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El fenómeno de Termoforesis se descubrió experimentalmente hace ya más de un siglo, éste puede verse de la siguiente manera: un cuerpo inmerso en un gas con una temperatura no uniforme mantenida por una fuente exterior al sistema, sufre una fuerza que lo acelera y lo mueve de la región más caliente a la más fría en la dirección del flujo de calor, con una velocidad proporcional al gradiente de temperatura. La fuerza causada por la presencia de un gradiente de temperatura es conocida en la literatura como fuerza termoforética.

Existen diversos trabajos que abordan el problema de la termoforesis, tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Dentro de los análisis teóricos ha sido conveniente reconocer tres regímenes, que están en función del cociente entre la trayectoria libre media del gas y el radio de la partícula, lo cual define al número de Knudsen K_n ; así, el primer régimen es el denominado de molécula libre, en donde $K_n \gg 1$, aquí la partícula es muy pequeña o la trayectoria libre media del gas es tan grande, que el cuerpo prácticamente no influye en la función de distribución de las velocidades. Es en éste régimen donde existe una mayor cantidad de trabajos en los que se reportan resultados que coinciden de manera satisfactoria con los datos experimentales.

En el régimen donde el número de Knudsen es del orden de la unidad, que puede llamarse de transición, aparecen problemas de una complejidad considerable de la dinámica de gases enrarecidos, y que están aún sin resolver en Teoría Cinética. La complejidad de los problemas que aquí se presentan tiene que ver con el hecho de que no se tiene la simplificación que existe en el régimen de molécula libre, ni la ventaja de aplicar una

teoría hidrodinámica modificada como se usa en el análisis de la tercer región que es el del flujo “deslizante” donde $K_n \ll 1$. Se ha mostrado que en éste régimen las ecuaciones hidrodinámicas de Navier-Stokes, de masa y energía se pueden aplicar al sistema, claro, con las condiciones a la frontera adecuadas.

La fuerza termoforética es no sólo un problema teórico interesante, sino que además tiene una importancia práctica, sobre todo en ciencia de aerosoles donde ha recibido considerable atención. Estas dos razones son las principales motivaciones para realizar éste trabajo. Así, uno de nuestros objetivos es el obtener una expresión para la fuerza promedio que actúa sobre una partícula que se mueve en un gas con temperatura y concentración no uniformes, analizando específicamente la fuerza termoforética en el sistema.

El análisis que aquí presentamos es desde el punto de vista de la Teoría Cinética, es decir, nuestro sistema estará descrito a través de una función de distribución de velocidades que cumple con la ecuación de Boltzmann que es la ecuación más importante de la Mecánica Estadística Fuera de equilibrio. Esta ecuación fue deducida por primera vez en 1872, y desde entonces ha sido estudiada de manera considerable tanto desde el punto de vista de la teoría fundamental, así como por las aplicaciones prácticas.

Dentro de las aplicaciones de la ecuación de Boltzmann están las que se hacen a mezclas, en particular para las binarias, dentro de las cuales podemos encontrar análisis de sistemas en donde las masas moleculares son diferentes, esto desde el punto de vista de la física es un problema complicado, pero que matemáticamente simplifica algunos cálculos.

Si además de tener masas distintas, se tiene que entre las densidades numéricas existe una diferencia grande, el sistema se convertirá, bien en lo que se conoce como un gas de Rayleigh en donde la densidad numérica de las partículas ligeras es mucho mayor que la correspondiente a las de las masivas, o en lo que es conocido como gas de Lorentz en que la masa molecular y la densidad numérica de una de las especies son muy inferiores a la de la otra.

En cuanto al gas de Rayleigh, que es el que analizaremos aquí, desde el punto de vista

de la Teoría Cinética se puede hacer una aproximación en el operador de colisiones en la ecuación de Boltzmann para las partículas masivas, considerando que las interacciones entre las partículas pesadas son tan escasas comparadas con las interacciones de éstas con las ligeras, de modo tal que en el operador de colisiones la integral de colisiones que considera las interacciones de las partículas grandes entre si, se pueda despreciar. Este tratamiento lo han hecho antes C.S. Wang y G.E. Uhlenbecken en 1957^[1] quienes, para la función de distribución del gas ligero en la aproximación del operador de colisiones de las partículas masivas sustituyeron una Maxwelliana; ellos lo hicieron con la finalidad de obtener una ecuación diferencial para las partículas pesadas, ya que generalmente es menos complicado resolver una ecuación diferencial que una integral. Cuando se toma en cuenta la no uniformidad del sistema surgen efectos interesantes , como es el caso que Fernández de la Mora y J. M. Mercer, analizaron en 1982^[2], ellos estudiaron a este sistema desarrollando al operador de colisiones en serie de Taylor en términos del cociente de masas moleculares de la especie ligera entre la suma de las masas moleculares de ambas especies. Una vez aproximado el operador de colisiones de su forma integral a una diferencial, quedan coeficientes en términos de la función de distribución del gas ligero, y es aquí donde introducen la inhomogeneidad del sistema al sustituir la solución de la ecuación de Boltzmann por el método de Chapman-Enskog y se encontraron con que al incluir un gradiente de temperatura en el sistema, se observa que sobre las partículas actúa una fuerza térmica proporcional al mismo.

Aquí, seguimos el tratamiento que Fernández de la Mora y Mercer utilizan al aproximar el operador de colisiones, con la diferencia de que al sustituir la función de distribución del gas ligero lo haremos con la solución a la ecuación de Boltzmann por el método de Grad, mostrando así algunas de las ventajas en el uso del metodo de Grad para resolver la ecuación de Boltzmann.

Éste trabajo está estructurado de la siguiente manera: en el capítulo II se calculan los coeficientes de transporte para la mezcla binaria con masas diferentes, tomando en cuenta

además que entre las densidades numéricas existe una gran diferencia. En el capítulo III se presenta la aproximación del operador de colisiones en la ecuación para las partículas pesadas despreciando el término de colisiones entre partículas masivas, e introduciendo para la función de distribución del gas ligero la solución de la ecuación de Boltzmann por el método de Grad, además se obtiene la fuerza promedio que actúa sobre las partículas masivas.

El capítulo IV está dedicado a analizar la forma que tiene la fuerza térmica sobre una partícula que se mueve en un gas diluido con temperatura no uniforme, observando como depende de las propiedades de la partícula, así como de las condiciones del gas y los potenciales de interacción. El capítulo V presenta un modelo simple para un aerosol, tomando primero una distribución discreta para los tamaños de la partícula, y después se calcula la fuerza para distribuciones continuas. Por último en el capítulo VI se presentan las conclusiones de este trabajo.

CAPÍTULO II

COEFICIENTES DE TRANSPORTE

II.1 Ecuación de Boltzmann

La descripción de un sistema formado por una mezcla de gases diluidos, desde el punto de vista de la Teoría Cinética se hace a partir de una función de distribución que satisface la ecuación de Boltzmann.

Para N componentes diferentes, la ecuación de Boltzmann de la i -ésima especie se escribe en la forma siguiente:

$$\frac{\partial}{\partial t} f_i + \mathbf{u}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} f_i + \frac{\mathbf{F}}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_i} f_i = \sum_{j=1}^n J(f_i, f_j); \quad (i, j = 1, 2, \dots, N) \quad (II.1.1)$$

A la parte izquierda de la ecuación se le conoce como el término de arrastre y es el cambio de la función de distribución ocasionado por el movimiento de las partículas, que se mueven a una velocidad \mathbf{u}_i , y también porque alguna fuerza externa \mathbf{F} esté presente .

El término de la derecha es el llamado operador de colisiones, en el cual se consideran las interacciones por pares entre todas las partículas de las distintas especies, incluyendo interacciones entre partículas de la misma clase.

Cada uno de los términos $J(f_i, f_j)$ tiene la forma

$$J(f_i, f_j) = \int \int d\mathbf{u}_j d\mathbf{k}'_{ij} W(\mathbf{k}_{ij}/\mathbf{k}'_{ij}) g_{ij} [f'_i(\mathbf{u}_i, \mathbf{x}, t) f'_j(\mathbf{u}'_j, \mathbf{x}, t) - f_i(\mathbf{u}_i, \mathbf{x}, t) f_j(\mathbf{u}_j, \mathbf{x}, t)] \quad (II.1.2)$$

en donde g_{ij} es la magnitud de la velocidad relativa \mathbf{g}_{ij} definida por:

$$\mathbf{g}_{ij} = \mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j \quad (II.1.3)$$

la magnitud de la velocidad relativa \mathbf{g}_{ij} es constante, como una consecuencia de la conservación de la energía cinética. Esta situación es válida cuando el gas está formado por moléculas monoatómicas, en tal caso la única manera en que puede ocurrir intercambio de energía en las colisiones es a través de una colisión elástica. \mathbf{k}_{ij} , \mathbf{k}'_{ij} ; \mathbf{u}_i , \mathbf{u}_j , \mathbf{u}'_i , \mathbf{u}'_j son los vectores unitarios en la dirección de las velocidades relativas y las velocidades moleculares antes y después de las colisiones, respectivamente. Por último, $W(\mathbf{k}_{ij}/\mathbf{k}'_{ij})$ es la sección transversal de colisión que depende del potencial de interacción y su efecto es el de cambiar la dirección de la velocidad relativa de \mathbf{k}_{ij} a \mathbf{k}'_{ij} .

En especial, cuando se tiene un potencial de interacción con simetría esférica, el operador de colisión toma la forma:

$$J(f_i, f_j) = \int d\mathbf{u}_j d\Omega \sigma(g_{ij}, \theta) g_{ij} [f'_i(\mathbf{u}'_i, \mathbf{x}, t) f'_j(\mathbf{u}'_j, \mathbf{x}, t) - f_i(\mathbf{u}_i, \mathbf{x}, t) f_j(\mathbf{u}_j, \mathbf{x}, t)] \quad (II.1.4)$$

En este caso $\sigma(g_{ij}, \theta)$ es la sección transversal de colisión, $d\Omega$ es la diferencial de ángulo sólido.

Para resolver la ecuación de Boltzmann existen varios métodos, entre ellos: el de Chapman-Enskog^[12], operadores de Proyección, en particular, aquí usaremos el método de Grad en la aproximación a trece momentos. Éste consiste en desarrollar a la función de distribución $f_i(\mathbf{u}_i, \mathbf{x}, t)$ en serie de polinomios tensoriales de Hermite, tomando como función de peso a una Maxwelliana local es decir:

$$f_i^{(0)} = n_i(\mathbf{x}, t) \left(\frac{m_i}{2\pi K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_i C_i^2(\mathbf{x}, t)}{2K_B T} \right), \quad (II.1.5)$$

en donde $n_i(\mathbf{x}, t)$ es la densidad numérica de la especie i , que se define como :

$$n_i(\mathbf{x}, t) = \int f_i(\mathbf{u}_i, \mathbf{x}, t) d\mathbf{u}_i \quad (II.1.6)$$

$\mathbf{C}_i(\mathbf{x}, t)$ es la llamada velocidad peculiar,

$$\mathbf{C}_i(\mathbf{x}, t) = \mathbf{u}_i - \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \quad (II.1.7)$$

$\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ es la velocidad hidrodinámica del sistema definida por:

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\rho} \sum_{i=0}^N \rho_i \mathbf{v}_i(\mathbf{x}, t), \quad (II.1.8)$$

a su vez la densidad total se construye como:

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \sum_{i=0}^N \rho_i(\mathbf{x}, t) \quad (II.1.8a)$$

donde

$$\rho_i(\mathbf{x}, t) = n_i(\mathbf{x}, t) m_i \quad (II.1.8b)$$

y $\mathbf{v}_i(\mathbf{x}, t)$ ($i = 1 \dots N$) es la velocidad media de cada especie.

$$\mathbf{v}_i(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{n_i(\mathbf{x}, t)} \int \mathbf{u}_i f_i(\mathbf{u}_i, \mathbf{x}, t) d\mathbf{u}_i. \quad (II.1.9)$$

La función de distribución se escribe ahora de la siguiente forma:

$$f_i(\mathbf{c}_i, \mathbf{x}, t) = f_i^{(0)}(\mathbf{x}, t) \sum_s \frac{1}{s!} a_i^{(s)}(\mathbf{x}, t) H^{(s)}(\mathbf{c}_i), \quad (II.1.10)$$

donde los coeficientes $a_i^{(s)}(\mathbf{x}, t)$ son los momentos de la función $f_i(\mathbf{c}_i, \mathbf{x}, t)$ y nos dan cantidades con significado físico claro. Por otro lado, los momentos que tomaremos en cuenta al escribir el desarrollo y solución de la ecuación de Boltzmann son los que se asocian con: la densidad numérica, el impetú lineal (momentum), energía cinética, además de los tensores de presión, los flujos de calor y de difusión para cada especie.

En este sistema consideraremos que todas las especies de la mezcla tienen la misma temperatura T que se define como:

$$\frac{3}{2}k_B T \sum_{i=0}^N n_i(\mathbf{x}, t) = \sum_{i=0}^N \int \frac{1}{2} m_i C_i^2 f_i(\mathbf{u}_i, \mathbf{x}, t) d\mathbf{u}_i \quad (II.1.11)$$

es decir, la temperatura mide la energía cinética promedio del sistema.

El tensor viscoso sin traza de la i -ésima especie se define:

$$\underline{P}_i^\circ(\mathbf{x}, t) = \int m_i (\mathbf{C}_i \mathbf{C}_i)^\circ f_i(\mathbf{u}_i, \mathbf{x}, t) d\mathbf{u}_i, \quad (II.1.12)$$

el flujo de calor correspondiente a la especie i es:

$$\mathbf{q}_i(\mathbf{x}, t) = \int \left(\frac{1}{2} m_i C_i^2 - \frac{5}{2} k_B T \right) \mathbf{C}_i f_i(\mathbf{u}_i, \mathbf{x}, t) d\mathbf{u}_i. \quad (II.1.13)$$

De acuerdo con las propiedades de los polinomios de Hermite y las expresiones para los momentos elegidos, el método de Grad, nos dice que la función de distribución en la aproximación equivalente a 25 momentos para la mezcla binaria que estamos considerando, en donde ambas especies tienen la misma temperatura, se escribe como sigue:

$$f_i = f_i^{(0)} \left[1 + \frac{m_i}{k_B T} \mathbf{V}_i \cdot \mathbf{C}_i + \frac{m_i}{2p_i k_B T} \underline{P}_i^\circ : (\mathbf{C}_i \mathbf{C}_i)^\circ + \frac{2m_i}{5p_i k_B T} \left(\frac{m_i C_i^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{C}_i \right]. \quad (II.1.14)$$

En este caso $\mathbf{V}_i(\mathbf{x}, t) = \mathbf{v}_i(\mathbf{x}, t) - \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ es la velocidad de difusión y $p_i = n_i k_B T$ es la presión hidrostática parcial.

En la expresión (II.1.14), las cantidades $f_i^0, \mathbf{V}_i, \mathbf{C}_i, T, \underline{P}_i^\circ, \mathbf{q}_i$ dependen de la posición \mathbf{x} y del tiempo t , pero a partir de aquí omitiremos dicha dependencia con el objeto de facilitar la notación.

Una vez elegidas las variables independientes, lo que sigue es obtener las ecuaciones de movimiento correspondientes. Las ecuaciones para las variables conservadas, es decir, la

densidad numérica, el momentum, la energía cinética son las usuales, pueden deducirse a partir de la ecuación de Boltzmann haciendo uso de las ecuaciones de conservación en una colisión binaria y las propiedades del término de la colisión en la ecuación de Boltzmann. Para todas las variables procedemos de la siguiente manera: a la ecuación de Boltzmann (II.1.1) la multiplicamos por $\phi d\mathbf{u}_i$, en donde ϕ es una propiedad molecular del gas, función de la velocidad molecular \mathbf{u}_i , e integramos sobre todo el espacio de velocidades. Al integrar hacemos dos hipótesis muy importantes: (i) la integral es convergente, (ii) el producto ϕf es una cantidad que tiende a cero conforme la velocidad \mathbf{u}_i tiende a infinito en cualquier dirección, esto último significa que la función de distribución tiende a cero para velocidades muy grandes, es decir, es muy poco probable tener en nuestro sistema partículas con velocidades muy grandes.

Una vez realizada la integración se cierran las ecuaciones consistentemente con la aproximación que se realiza en la función de distribución. Ésto significa que todas las integrales que contienen momentos de orden superior se aproximan al mismo nivel. Por otra parte, las integrales de colisión también se calculan linealizando y considerando la función de distribución aproximada al número de momentos que se han considerado relevantes.

II.2 Ecuaciones de Movimiento

Particularmente estamos interesadas en analizar un sistema que consta de sólo dos especies, cuya característica principal es tener masas dispares que se denotarán por m_0 y m_1 , que cumplen con la relación:

$$m_0 \ll m_1.$$

Para estudiar al sistema consideremos las ecuaciones de conservación y de relajación, que se obtienen siguiendo el procedimiento descrito al final de la sección anterior, si se sustituye a ϕ por cantidades que se conservan durante las colisiones obtenemos las ecuaciones macroscópicas de conservación para la masa, momento y energía de una mezcla binaria específicamente, aquí presentamos las ecuaciones de conservación linealizadas, esto es:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (II.2.1)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla p - \nabla \cdot \underline{P}_o \quad (II.2.2)$$

$$\frac{3}{5} n k_B T \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{q} - p(\nabla \cdot \mathbf{v}). \quad (II.2.3)$$

Este conjunto de ecuaciones se obtuvo linealizando las cantidades alrededor de un valor de equilibrio local, tomando como hipótesis el que el sistema no esté lejos del equilibrio, donde es válida la teoría de la Termodinámica Irreversible Lineal.

Para otros valores de ϕ como es el caso del flujo de calor o el tensor de presión se obtienen las ecuaciones de relajamiento, en el análisis desarrollado aquí se consideran las ecuaciones para los flujos de calor y de difusión, sin tomar en cuenta el acoplamiento con el tensor de presiones. La deducción de dichas ecuaciones de relajamiento se dan de forma explícita en [10], aquí solamente escribiremos las ecuaciones de relajamiento ya linealizadas.

Así, tenemos que la ecuación para el flujo de calor de la especie 0, es:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{q}_0 + \frac{5}{2} p_0 \nabla \left(\frac{k_B T}{m_0} \right) = -\frac{5k_B T}{2m_0 \lambda_0^0} \mathbf{q}_0 + A_{22} \mathbf{q}_0 + A_{21} \mathbf{V}_0 + A_{23} \mathbf{q}_1 \quad (II.2.4)$$

la especie 1 cumple con:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{q}_1 + \frac{5}{2} p_1 \nabla \left(\frac{k_B T}{m_1} \right) = -\frac{5k_B T}{2m_1 \lambda_1^0} \mathbf{q}_1 + A_{33} \mathbf{q}_1 + A_{31} \mathbf{V}_0 + A_{32} \mathbf{q}_0 \quad (II.2.5)$$

y la velocidad de difusión para la componente 0 satisface la ecuación de relajamiento:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{V}_0 + \frac{p}{\rho_0} \mathbf{d}_0 = \frac{1}{\rho_0} (A_{11} \mathbf{V}_0 + A_{12} \mathbf{q}_0 + A_{13} \mathbf{q}_1) \quad (II.2.6)$$

Se toma en cuenta sólo la velocidad de difusión, ya que las velocidades de ambas especies no son independientes.

Además hemos definido

$$\mathbf{d}_0 = \nabla \left(\frac{n_0}{n} \right) + \left(\frac{n_0}{n} - \frac{\rho_0}{\rho} \right) \nabla \ln p, \quad (II.2.7)$$

que se usa como fuerza de difusión.

Es importante señalar que en estas ecuaciones se ha hecho la aproximación mencionada para las funciones de distribución de manera que todas las integrales se han evaluado de manera consistente con ella. Estas integrales de la ecuación de Boltzmann están escritas ahora como combinación de las integrales de colisión A_{ij} para las cuales enlistamos los valores en el caso de esferas duras en el Apéndice B. Como vemos, el conjunto de ecuaciones (II.2.4) – (II.2.6) son ecuaciones de relajamiento, en donde se identifica a los tiempos de relajación como:

$$\frac{1}{\tau_{q0}} = \left[\frac{1}{\tau_{q0}^0} - A_{22} \right] \quad (II.2.8)$$

$$\frac{1}{\tau_{q1}} = \left[\frac{1}{\tau_{q1}^0} - A_{33} \right], \quad (II.2.9)$$

en donde

$$\tau_{qi}^0 = \frac{2m_i \lambda_i^0}{5p_i k_B}, \quad (i = 0, 1) \quad (II.2.10)$$

es el tiempo de relajamiento para la especie i sin presencia de la otra; λ_i^0 es la conductividad térmica de i -ésima componente y

$$\tau_{V0} = -\frac{\rho_0}{A_{11}}, \quad (II.2.11)$$

la cantidad A_{11} está relacionada con las integrales de colisión $\Omega_{ij}^{(l,r)}$ de la siguiente manera:

$$A_{11} = -\frac{16}{3} n_0 \mu_0 \rho \Omega_{10}^{(1,1)}$$

Las ecuaciones (II.2.4) – (II.2.6) dependen de los tiempos de relajamiento, que a su vez, están en función de los potenciales de interacción vía las integrales de colisión. Para tener una idea del orden de estos tiempos tomemos como ejemplo hemos el potencial de esfera dura, por lo que asignaremos los radios σ_0 y σ_1 a las especies 0 y 1 respectivamente. En este caso la trayectoria libre media se escribe como: $l_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi n_i \sigma_i^2}}$, y los tiempos de relajamiento de las especies puras, satisfacen la relación:

$$\frac{\tau_{q0}}{\tau_{q1}} = \frac{l_0}{l_1} \left(\frac{m_0}{m_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (II.2.13)$$

En esta relación se ve que si las trayectorias libre media de ambas especies son del mismo orden de magnitud, el cociente queda determinado por la razón entre las masas al que llamaremos δ , que será un parámetro muy importante para el análisis del sistema.

$$\delta = \left(\frac{m_0}{m_1} \right)^{1/2}$$

Se observa también que :

$$\tau_{V0} = -\frac{\rho_0}{A_{11}} \cong O(\delta). \quad (II.2.14)$$

Así mismo, cuando se toma en cuenta la presencia de ambas especies, los tiempos de relajamiento de los flujos de calor se comportan como: $\tau_{q0} = \tau_{q0}^0 + O(\delta^2)$ y $\tau_{q1} = \tau_{q1}^0 + O(\delta^3)$, el tiempo de relajación para \mathbf{q}_1 casi no cambia.

Si ahora consideramos un gas de Rayleigh, es decir que la densidad de partículas masivas es muy pequeña comparada con la de la especie ligera: $n_0 \gg n_1$, tendremos otro parámetro de pequeñez, el cociente de las densidades numéricas $\epsilon = \frac{n_1}{n_0} \ll 1$, de manera que el cociente de tiempos de relajamiento ahora se expresa como:

$$\frac{\tau_{q0}^0}{\tau_{q1}^0} = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_0} \right)^2 \epsilon \delta \quad (II.2.15)$$

Vemos que la razón entre los tiempos está caracterizada, además de ϵ y δ , por los tamaños de las partículas; si ambas especies tienen radios similares, entonces el cociente se caracteriza por los dos parámetros ϵ y δ ; pero si $\sigma_1 \gg \sigma_0$, de la definición de trayectoria libre media y la relación para ambos tiempos (II.2.13), tenemos que ésta última se determina por el parámetro δ .

Nótese que en todos los casos la especie ligera relaja más rápido que la pesada, lo que coincide con la conjetura de Grad. Esta característica nos permite eliminar variables rápidas y hacer aproximaciones en las ecuaciones (II.2.4) – (II.2.6) tomando a ϵ y δ como parámetros para medir las aproximaciones, tomaremos aquí hasta términos de orden δ^2, ϵ^2 ; haciendo estas consideraciones se calculan los coeficientes de transporte del sistema, que son funciones que dependen de la posición y del tiempo t .

II.3 Coeficientes de Transporte Generalizados

Con el objeto de facilitar los cálculos pasaremos al espacio de Fourier, separando las ecuaciones en su parte longitudinal y transversal. Ahora en el espacio de Fourier los coeficientes dependerán del vector de onda y de frecuencia, y a estos coeficientes se les conoce como Coeficientes de Transporte Generalizados.

Para obtener la parte longitudinal de los coeficientes de transporte usamos las ecuaciones:

$$(1 - i\omega\tau_{q0})(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_1) - A_{23}\tau_{q0}(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_0) - A_{21}\tau_{q0}(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_0) = -\frac{5}{2} \frac{p_0 k_B}{m_0} \tau_{q0} k^2 \tilde{T}, \quad (II.3.1)$$

para el flujo de calor de la especie 0 y

$$(1 - i\omega\tau_{q1})(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_1) = -\frac{5}{2} \frac{p_1 k_B}{m_1} \tau_{q1} k^2 \tilde{T}, \quad (II.3.2)$$

corresponde al flujo de calor de la especie 1.

La ecuación de la parte longitudinal del flujo de difusión es :

$$(1 - i\omega\tau_{V0})(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_0) - \frac{\tau_{V0}}{\rho_0} A_{12}(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_0) - \frac{\tau_{V0}}{\rho_0} A_{13}(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_1) = -\frac{\tau_{V0} p}{\rho_0} (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_0) \quad (II.3.3)$$

Las ecuaciones (II.3.1) – (II.3.3) contienen a los flujos de calor \mathbf{q}_0 , \mathbf{q}_1 y al flujo de difusión \mathbf{V}_0 , que pueden despejarse en términos de las fuerzas termodinámicas, una de ellas proporcional a las variaciones de la temperatura ($k^2 \tilde{T}$) y otra que depende de la fuerza de difusión ($i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_0$). De hecho al realizar ésto se están construyendo ecuaciones constitutivas generalizadas; en particular nos interesa el flujo de calor total en nuestro sistema $\mathbf{q}_{total} = \mathbf{q}_0 + \mathbf{q}_1$ expresado en términos de la temperatura y del flujo de difusión, y éste último en términos de las fuerzas termodinámicas, de manera que podamos identificar a los Coeficientes de Transporte Generalizados. Al efectuar operaciones para obtener el flujo de calor total del sistema, en términos de las fuerzas termodinámicas, usando las relaciones (II.3.1) – (II.3.3) llegamos a las ecuaciones constitutivas:

$$i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_{total}(\mathbf{k}, \omega) = \lambda(\mathbf{k}, \omega) k^2 \tilde{T} + \frac{\rho_0 p}{\rho_1} \kappa(i\mathbf{k}, \omega) (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_0) \quad (II.3.4)$$

$$(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_0) = -\frac{n^2 m_1}{\rho n_0} D_{10}(\mathbf{k}, \omega) \left[(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_0) - \kappa'(i\mathbf{k}, \omega) \frac{k^2}{T} \tilde{T} \right] \quad (II.3.5)$$

donde $\lambda(\mathbf{k}, \omega)$ es la conductividad térmica generalizada, $D_{10}(\mathbf{k}, \omega)$ es el coeficiente de difusión generalizado, $\kappa(\mathbf{k}, \omega)$ y $\kappa'(\mathbf{k}, \omega)$ los coeficientes de termodifusión y difusión térmica. Éstos últimos son los análogos de los coeficientes cruzados que satisfacen las relaciones recíprocas de Onsager cuando se trabaja en el régimen hidrodinámico.

En el modelo cinético que estamos trabajando podemos evaluar directamente estos coeficientes y es una cuestión algebraica el extraerlos a partir de las ecuaciones (II.3.1) – (II.3.3). Al realizar las operaciones obtenemos que la conductividad térmica se escribe como:

$$\tilde{\lambda}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\lambda_0^0}{(1 - i\omega\tau_{q0})} + \frac{\lambda_1^0}{(1 - i\omega\tau_{q1})} \left[\frac{1}{(1 - i\omega\tau_{q1})} + \frac{A_{23}\tau_{q0}}{(1 - i\omega\tau_{q0})} \right] \quad (II.3.6)$$

en donde $\lambda_i^{(0)}$ ($i = 0, 1$) son las conductividades térmicas de la i -ésima especie.

El coeficiente de termodifusión

$$\frac{p\rho}{\rho_1} \tilde{\kappa}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{A_{21}\tau_{q0}}{(1 - i\omega\tau_{q0})} \quad (II.3.7)$$

El coeficiente de difusión

$$\tilde{D}_{01}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{k_B T \tau_{V0}}{n \rho m_0 m_1} \left[1 - i\omega\tau_{V0} - \frac{A_{12}\tau_{V0} A_{21}\tau_{q0}}{\rho_0 (1 - i\omega\tau_{q0})} \right]^{-1} \quad (II.3.8)$$

El coeficiente de difusión térmica

$$\kappa'(\mathbf{k}, \omega) = \frac{T}{p} \left[\frac{A_{12}\lambda_0^0}{(1 - i\omega\tau_{q0})} \left(1 + \frac{\lambda_1^0 \tau_{q0} A_{23}}{\lambda_0^0 (1 - i\omega\tau_{q1})} \right) + \frac{A_{13}\lambda_1^0}{(1 - i\omega\tau_{q1})} \right] \quad (II.3.9).$$

Vemos que cuando no incluimos el tensor de presiones, obtenemos cuatro coeficientes de transporte de la mezcla: la conductividad térmica, que nos relaciona la producción del

flujo de calor con un gradiente de temperatura, el coeficiente de difusión, da la razón de transporte de materia debido a una variación en la concentración, el coeficiente de difusión térmica está relacionado con el transporte de masa ocasionado por un gradiente de temperatura y finalmente el coeficiente de termodifusión nos informa a cerca del transporte de energía debido a un gradiente en la concentración.

En los cuatro coeficientes observamos que no existe dependencia con el vector de onda \mathbf{k} , pero sí dependen de la frecuencia ω , ésto último permite analizar el régimen cinético, recuperando el límite hidrodinámico cuando hacemos que la frecuencia tienda a cero ($\omega \rightarrow 0$).

Se ve también que el conjunto (II.3.6) – (II.3.9) es válido para cualquier potencial central, ya que esta información está en las integrales de colisión A_{ij} . En el caso específico de potencial de esfera dura, se verá la dependencia de los coeficientes de transporte en ϵ y δ .

Así:

$$\tilde{\lambda}(\omega) = \frac{\lambda_0^0}{(1 - i\omega\tau_{q0})} \left[1 + \frac{\sigma_0^2}{\sigma_1^2} \delta \frac{(1 - i\omega\tau_{q0})}{(1 - i\omega\tau_{q1})} + \frac{27\sigma_{10}^2}{2\sqrt{2}\sigma_0^2(1 - i\omega\tau_{q0})} \delta^2 \right] \quad (II.3.10)$$

$$\tilde{\kappa}(\omega) = -\frac{5}{4\sqrt{2}} \frac{\sigma_{10}^2}{\sigma_0^2} \frac{\epsilon}{(1 + \epsilon)} \frac{1}{(1 - i\omega\tau_{q0})} \quad (II.3.11)$$

$$\tilde{D}_{10}(\omega) = \frac{3}{16} \left(\frac{2k_B T(1 + \delta^2)}{\pi m_0} \right)^{1/2} \frac{1}{n\sigma_{10}^2} \left[1 - i\omega\tau_{V0} - \frac{\epsilon\sigma_{10}^2}{2\sqrt{2}\sigma_0^2(1 - i\omega\tau_{q0})} \right]^{-1} \quad (II.3.12)$$

$$\tilde{\kappa}'(\omega) = -\frac{5}{4\sqrt{2}} \frac{\sigma_{10}^2}{\sigma_0^2} \frac{\epsilon}{(1 + \epsilon)} \frac{1}{(1 - i\omega\tau_{q0})} \left[1 + \frac{\sigma_{10}^2}{\sigma_1^2} \delta^2 + \frac{\rho_0(1 - i\omega\tau_{q0})}{\rho_1(1 - i\omega\tau_{q1})} \delta \right] \quad (II.3.13)$$

En estas expresiones para los coeficientes de transporte generalizados se observa que las contribuciones de las partículas ligeras dan la primera contribución y los términos que contienen las características de las partículas masivas están multiplicados por alguno de

los parámetros de pequeñez (ϵ ó δ). Aún así, todos estos coeficientes contienen dependencia con la frecuencia. A su vez, el coeficiente de difusión se simplifica, quedando independiente del cociente de masas y con un término pequeño en ϵ . En esta aproximación los coeficientes de difusión térmica y termodifusión resultan iguales

$$\tilde{\kappa}(\omega) = \tilde{\kappa}'(\omega) = -\frac{5}{4\sqrt{2}} \frac{\sigma_{10}^2}{\sigma_0^2} \frac{\epsilon}{(1 - i\omega\tau_{q0})} \quad (II.3.14)$$

además dependen de τ_{q0} que es el tiempo de relajamiento asociado a la especie de partículas ligeras.

Es importante notar que en este caso tenemos una relación de Onsager fuera del régimen hidrodinámico, ya que aún está presente la dependencia con ω .

Con el afán de entender un poco mejor el contenido de las ecuaciones constitutivas generalizadas vamos a regresar a las ecuaciones (II.3.4) y (II.3.5) para tomar la transformada de Fourier inversa en el espacio \mathbf{k} .

Este procedimiento resulta sencillo para el caso en que los coeficientes no dependan del vector de onda, entonces,

$$\nabla \cdot \mathbf{q}_{total}(\mathbf{r}, \omega) = \lambda(\omega)[- \nabla^2 T(\mathbf{r}, \omega)] + \frac{\rho_0 p}{\rho_1} \kappa(\omega) \nabla \cdot \mathbf{V}_0(\mathbf{r}, \omega) \quad (II.3.15)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{V}_0(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{n^2 m_1}{\rho n_0} D_{10}(\omega) \left[\nabla \cdot \mathbf{d}_0(\mathbf{r}, \omega) - \frac{\kappa'(\omega)}{T_0} [- \nabla^2 T(\mathbf{r}, \omega)] \right] \quad (II.3.16)$$

La estructura de estas ecuaciones refleja el hecho de que la dependencia en la posición es local, es decir las variables dinámicas sólo dependen del punto \mathbf{r} y las inhomogeneidades en el sistema no se ven en las distancias que estamos manejando ($|\mathbf{r}| \gg l$, l es la trayectoria libre media).

Como un segundo paso queremos tomar la transformada de Fourier inversa en la frecuencia ω , para así obtener la dependencia temporal explícita. Para los coeficientes que hemos en-

contrado ésto resulta muy simple pues la transformada inversa es una función exponencial, así, al aplicar la transformada inversa a (II.3.15) y (II.3.16), usando la definición:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} F(\omega) d\omega, \quad (II.3.17)$$

éestas de transforman en:

$$\nabla \cdot \mathbf{q}(\mathbf{x}, t) = - \int_0^t \lambda(t-t') \nabla^2 T(\mathbf{x}, t') dt' + \frac{\rho_0 p}{\rho_1} \int_0^t \kappa(t-t') \nabla \cdot \mathbf{V}(\mathbf{x}, t) dt' \quad (II.3.18)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{V}(\mathbf{x}, t) = & - \frac{n^2 m_1}{\rho n_0} \int_0^t D_{10}(t-t') \nabla \mathbf{d}_0(\mathbf{x}, t') dt' + \\ & \frac{n^2 m_1}{\rho n_0 T_0} \int_0^t \left[\int_0^{t'} D_{10}(t'-t'') \kappa'(t'') dt'' \right] \nabla^2 T(\mathbf{x}, t') dt' \end{aligned} \quad (II.3.19)$$

Los coeficientes de transporte (II.3.10) – (II.3.13) al aplicarles la transformada inversa de Fourier son, ahora en espacio temporal:

$$\lambda(t) = -\lambda_0^0 \frac{1}{\tau_{q0}} e^{-\frac{t}{\tau_{q0}}} \left[1 + \frac{27\sigma^2}{2\sqrt{2}\sigma_0^2} \delta^2 \left(\frac{t}{\tau_{q0}} \right) \right] - \frac{\sigma_0^2}{\sigma_1^2} \delta \frac{1}{\tau_{q1}} e^{-\frac{t}{\tau_{q1}}} \quad (II.3.20)$$

$$\kappa(t) = -\frac{5}{4\sqrt{2}} \frac{\sigma_{10}^2}{\sigma_0^2} \frac{\epsilon}{(1+\epsilon)} \frac{1}{\tau_{q0}} e^{-\frac{t}{\tau_{q0}}} \quad (II.3.21)$$

$$\kappa'(t) = -\frac{5}{4\sqrt{2}} \frac{\sigma_{10}^2}{\sigma_0^2} \frac{\epsilon}{(1+\epsilon)} \left[\frac{1}{\tau_{q0}} e^{-\frac{t}{\tau_{q0}}} \left(1 + \frac{\sigma_{10}^2}{\sigma_1^2} \delta^2 \right) + \frac{\rho_0}{\rho_1} \delta \frac{1}{\tau_{q1}} e^{-\frac{t}{\tau_{q1}}} \right] \quad (II.3.22)$$

$$D_{10}(t) = -\frac{3}{16} \left(\frac{2k_B T(1 + \delta^2)}{\pi m_0} \right)^{1/2} \frac{1}{n\sigma_{10}^2} \frac{1}{\tau_{V0}(\tau_1 - \tau_2)} \left[\exp\left(-\frac{\tau_1 t}{2\tau_{q0}\tau_{V0}}\right) (2\tau_{V0} - \tau_1) - \exp\left(-\frac{\tau_2 t}{2\tau_{q0}\tau_{V0}}\right) (2\tau_{V0} - \tau_2) \right] \quad (II.3.23)$$

donde τ_1, τ_2 son las raíces de $\tau^2 + i\frac{\tau_{q0} + \tau_{V0}}{\tau_{V0}\tau_{q0}}\tau + \frac{(\frac{\epsilon\sigma_{10}^2}{2\sqrt{2}\sigma_0^2} - 1)}{\tau_{V0}\tau_{q0}} = 0$, y τ_1, τ_2 son :

$$\tau_1 = \tau_{q0} + \tau_{V0} - \left[(\tau_{q0} + \tau_{V0})^2 + 4 \left(\frac{\epsilon\sigma_{10}^2}{2\sqrt{2}\sigma_0^2} - 1 \right) \tau_{q0}\tau_{V0} \right]^{1/2} \quad (II.3.23a)$$

$$\tau_2 = \tau_{q0} + \tau_{V0} + \left[(\tau_{q0} + \tau_{V0})^2 + 4 \left(\frac{\epsilon\sigma_{10}^2}{2\sqrt{2}\sigma_0^2} - 1 \right) \tau_{q0}\tau_{V0} \right]^{1/2} \quad (II.3.23b)$$

La raíz que aparece en las relaciones (II.3.23a, b) se puede escribir como:

$$\tau_{q0} \left[1 - 2 \left(\frac{\tau_{V0}}{\tau_{q0}} \right) (1 - 2a) + \left(\frac{\tau_{V0}}{\tau_{q0}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (II.3.24)$$

donde

$$a = \frac{\epsilon\sigma_{10}^2}{2\sqrt{2}\sigma_0^2} \quad (II.3.24a)$$

En el caso de esfera dura el cociente de tiempos de relajación es de orden δ

$$\left(\frac{\tau_{V0}}{\tau_{q0}} \right) = \frac{2\sqrt{2}\delta}{5(1 + \delta^2)^{1/2}}, \quad (II.3.25)$$

con lo que hacemos un desarrollo en serie de Taylor, donde finalmente la relación (II.3.23) nos queda:

$$D_{10}(t) = -\frac{3}{16} \left(\frac{2k_B T(1 + \delta^2)}{\pi m_0} \right)^{1/2} \frac{1}{n\sigma_{10}^2} \left(\frac{1}{\tau_{q0}} \left[a \left(\frac{\tau_{V0}}{\tau_{q0}} - 1 \right) - \frac{1}{4} \frac{\tau_{V0}}{\tau_{q0}} \left(1 + \frac{\tau_{V0}}{\tau_{q0}} \right) \right] \exp \left[-\frac{t}{\tau_{q0}} \left(1 - a - \frac{\tau_{V0}}{4\tau_{q0}} \right) \right] - \frac{1}{\tau_{V0}} \exp \left[-\frac{t}{\tau_{V0}} \left[1 + \frac{\tau_{V0}}{\tau_{q0}} \left(a + \frac{\tau_{V0}}{4\tau_{q0}} \right) \right] \right] \right) +$$

$$\frac{1}{\tau_{q0}} \left[a \left(1 - \frac{\tau_{V0}}{\tau_{q0}} \right) + \frac{\tau_{V0}}{4\tau_{q0}} \left(1 + \frac{\tau_{V0}}{\tau_{q0}} \right) \right] \exp \left[-\frac{t}{\tau_{V0}} \left[1 + \frac{\tau_{V0}}{\tau_{q0}} \left(a + \frac{\tau_{V0}}{4\tau_{q0}} \right) \right] \right] \quad (II.3.26)$$

En las ecuaciones (II.3.18) y (II.3.19) es muy importante notar que los flujos de calor y difusión tiempo t dependen de las variaciones de temperaturas en t' y esta variable varía de $(0, t)$, es decir dependen de la historia de las fluctuaciones en la temperatura, o en la difusión en el caso del fujo de calor. Dicho en otros términos, la respuesta a una variación de temperatura que se ve al tiempo t , ha ocurrido en algún t' , y éste varia entre $t = 0$ y t . También es claro, de las relaciones (II.3.20) – (II.3.23), que si el tiempo de relajamiento dominante τ_{q0} (τ_{V0}) es muy pequeño comparado con t , entonces $\frac{1}{\tau_{q0}} e^{-\frac{(t-t')}{\tau_{q0}}} \rightarrow \delta(t-t')$. Así, tomando τ_{q0} y τ_{V0} muy pequeños, los coeficientes de transporte son ahora:

$$\lambda(t-t') = - \left[\lambda_0^0 + \frac{\sigma_0^2}{\sigma_1^2} \delta \right] \delta(t-t') \quad (II.3.27)$$

$$\kappa(t-t') = \frac{5}{4\sqrt{2}} \frac{\sigma_{10}^2}{\sigma_0^2} \frac{\epsilon}{(1+\epsilon)} \delta(t-t') \quad (II.3.28)$$

$$\kappa'(t-t') = \frac{5}{4\sqrt{2}} \frac{\sigma_{10}^2}{\sigma_0^2} \frac{\epsilon}{(1+\epsilon)} \left[1 + \frac{\sigma_{10}^2}{\sigma_1^2} + \frac{\rho_0}{\rho_1 \delta} \right] \delta(t-t') \quad (II.3.29)$$

$$D_{10}(t-t') = \frac{3}{16} \left(\frac{2k_B T (1+\delta^2)}{\pi m_0} \right)^{1/2} \frac{1}{n\sigma_{10}^2} \delta(t-t') \quad (II.3.30)$$

Las relaciones (II.3.27) – (II.3.30) nos dicen que la respuesta es instantánea, esto significa que si se tiene a una variación de temperatura en t se tiene un flujo de calor también en t . En este caso las ecuaciones (II.3.15) y (II.3.16) se pueden integrar y recuperamos las ecuaciones constitutivas usuales de Fourier y Fick respectivamente. De hecho este procedimiento es completamente equivalente a tomar el límite hidrodinámico ($\omega \rightarrow 0$) en el espacio de Fourier.

Así, si tomamos el límite hidrodinámico, tenemos que los coeficientes de transporte son:

$$\bar{\lambda} = \lambda_0^0 \left[1 + \frac{\sigma_0^2}{\sigma_1^2} \delta + O(\delta^3) \right] \quad (II.3.31)$$

$$\tilde{\kappa} = -\frac{5}{4\sqrt{2}} \left(\frac{\sigma_{01}^2}{\sigma_0^2} \right) \frac{\epsilon}{(1 + \epsilon)} \quad (II.3.32)$$

$$\tilde{D}_{10} = \frac{3}{16} \left(\frac{2k_B T (1 + \delta^2)}{\pi m_0} \right)^{1/2} \frac{1}{n \sigma_{01}^2} \left[1 - \frac{\epsilon \sigma_{10}^2}{2\sqrt{2}} \right]^{-1} \quad (II.3.33)$$

$$\tilde{\kappa}' = -\frac{5}{4\sqrt{2}} \left(\frac{\sigma_{01}^2}{\sigma_0^2} \right) \frac{\epsilon}{(1 + \epsilon)} \left[1 + \frac{\sigma_{01}^2}{\sigma_1^2} \delta^2 + \frac{\rho_0}{\rho_1} \delta \right] \quad (II.3.34)$$

Cuando tomamos el límite en que la masa molecular de la especie ligera sea mucho menor que la especie masiva se puede aproximar a la conductividad térmica del sistema por la del gas ligero.

$$\tilde{\lambda}(\mathbf{k}, \omega) \cong \lambda_0^0 \quad (II.3.35)$$

Esta aproximación se hace también suponiendo que los tamaños son muy diferentes, de forma tal que el cociente $\frac{\sigma_0^2}{\sigma_1^2} \ll 1$.

II.4 Ecuaciones de Fourier y de Fick

Las ecuaciones constitutivas generalizadas (II.3.15,16) también conducen a las relaciones usuales de Fourier y Fick cuando se toma el límite hidrodinámico, sin embargo para ver claramente el significado de dicho procedimiento regresemos al conjunto de ecuaciones de relajamiento (II.2.4)-(II.2.6). Consideremos que los tiempos de relajamiento de los flujos (τ_{q1} , τ_{q0} y τ_{V0}) son pequeños comparados con los tiempos en que estamos trabajando ($t \gg \tau_{q1}, \tau_{q0}, \tau_{V0}$), en ese caso tendremos:

$$\tau_{q0} \frac{5}{2} p_0 \nabla \left(\frac{k_B T}{m_0} \right) = -\mathbf{q}_0 + A_{21} \tau_{q0} \mathbf{V}_0 + A_{23} \tau_{q0} \mathbf{q}_1 \quad (II.4.1)$$

$$\tau_{q1} \frac{5}{2} p_1 \nabla \left(\frac{k_B T}{m_1} \right) = -\mathbf{q}_1 + A_{31} \tau_{q1} \mathbf{V}_0 + A_{32} \tau_{q1} \mathbf{q}_0 \quad (II.4.2)$$

$$\tau_{V0} \frac{p}{\rho_0} \mathbf{d}_0 = -\mathbf{V}_0 + \tau_{V0} \frac{A_{12}}{\rho_0} \mathbf{q}_0 + \tau_{V0} \frac{A_{13}}{\rho_0} \mathbf{q}_1 \quad (II.4.3)$$

de donde podemos obtener

$$\mathbf{q}_{total} = \mathbf{q}_0 + \mathbf{q}_1 = -\lambda \nabla T + \frac{p\rho}{\rho_1} \kappa_T \mathbf{V}_0 \quad (II.4.4)$$

$$\mathbf{V}_0 = -\frac{n^2 m_1}{\rho n_0} D_{10} \left(\mathbf{d}_0 + \frac{\kappa_T}{T} \nabla T \right) \quad (II.4.5)$$

que son las ecuaciones constitutivas usuales, en ellas se muestran los coeficientes de Onsager a través de los acoplamientos calor-difusión en el sistema.

Si trabajamos a tiempos cortos es posible que las derivadas temporales de los flujos ya no puedan despreciarse y entonces podemos usar la solución (II.4.1) – (II.4.3) como una primera aproximación para calcular $\frac{\partial \mathbf{q}_0}{\partial t}$, $\frac{\partial \mathbf{q}_1}{\partial t}$, $\frac{\partial \mathbf{V}_0}{\partial t}$ y entonces es claro que en las ecuaciones resultantes tendremos contribuciones del tipo $\frac{\partial \nabla T(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$, etc., es decir, no sólo las inhomogeneidades espaciales serán importantes sino que también será necesario tomar en cuenta

su variación temporal. Estos términos son típicos de ecuaciones constitutivas de orden superior como las ecuaciones de Burnett. Aquí no nos interesa discutir esto en detalle, debido a que desde el principio hemos ignorado la presencia del tensor viscoso en la descripción y entonces no tenemos términos en segundas derivadas en las variables. Dicho de otra forma, las ecuaciones constitutivas de Burnett que podríamos obtener estarían incompletas aún en su versión linealizada. Ésto, lejos de ser una dificultad sólo refleja el interés particular que hemos tenido en éste trabajo ; ya que únicamente nos hemos ocupado de los flujos de calor y difusión en el sistema.

Finalmente, en este capítulo se han obtenido los Coeficientes de Transporte Generalizados, los cuales nos proporcionan información acerca del sistema. Estos coeficientes se obtuvieron al considerar la mezcla binaria sin más restricción que la diferencia de masas, haciendo al final la suposición de que entre las densidades numéricas también existe una diferencia grande, en este caso la densidad de la especie 0 es mucho mayor que la del gas ligero; se ve entonces que los coeficientes que dependen del otro parámetro de pequeñez ϵ , el coeficiente de termodifusión $\kappa(\mathbf{k}, \omega)$ y el de difusión térmica $\kappa'(\mathbf{k}, \omega)$, y a primer orden en este parámetro se cumple una relación de Onsager para este caso particular.

En la ecuación de Boltzmann se consideran las colisiones binarias entre todas las especies, tanto colisiones entre partículas de distintas especies como entre partículas del mismo tipo. Lo que se hará en el siguiente capítulo es aplicar desde el principio del análisis la hipótesis de la diferencia en las densidades numéricas en la ecuación para las partículas de la especie masiva.

CAPÍTULO III

ECUACIÓN DE FOKKER-PLANCK

Si tenemos que la densidad numérica del gas pesado es mucho menor que la correspondiente a la del gas ligero de nuestro sistema, es decir $\frac{n_1}{n_0} \ll 1$ ó $\frac{n_0}{n_1} \rightarrow \infty$; las colisiones entre las partículas masivas se puede despreciar. Entonces en la ecuación de Boltzmann para las partículas pesadas, el operador de colisiones que toma en cuenta las interacciones entre partículas de la misma especie deja de ser importante y lo podemos despreciar, al operador restante le podemos hacer algunas aproximaciones. Tomando en cuenta la diferencia de las masas se hace un desarrollo en serie de Taylor de la función de distribución para las partículas pesadas en potencias del parámetro $\delta = \left(\frac{m_0}{m_1}\right)^{\frac{1}{2}}$. Mientras que al gas ligero lo seguiremos describiendo a través de la función de distribución que cumple con la ecuación de Boltzmann, es decir la función (II.1.14). La aproximación que haremos al operador de colisiones en la ecuación para las partículas masivas consiste en tomar los términos del desarrollo hasta orden δ^4 obteniendo así una ecuación tipo Fokker-Planck, que es una de las ecuaciones más importantes de la física estadística.

La ecuación de Fokker-Planck es importante porque se usa para describir el movimiento Browniano, el cual ha sido considerado como una de las piedras angulares de la Física Estadística Fuera de Equilibrio, además de que es un ejemplo clásico de procesos de difusión. Para analizar el movimiento Browniano se considera a una partícula macroscópica pero muy pequeña que está inmersa en un fluido donde las partículas que lo constituyen son de masa mucho menor que la correspondiente a la partícula Browniana o trazadora. En este

sistema los choques entre la trazadora y las partículas del fluido se efectúan de manera impredecible, de tal forma que existen fluctuaciones en la posición de la partícula Browniana. Debido a estas fluctuaciones no se conoce exactamente la posición de la trazadora, en lugar de ello, el movimiento se describe en términos de cierta función de probabilidad para encontrar a la partícula en alguna región determinada, la ecuación de Fokker-Planck es una forma de obtener la densidad de probabilidad asociada a este problema.

Es importante también porque además de describir el movimiento Browniano, la ecuación de Fokker-Planck se ha utilizado en otros campos como el estado sólido, la óptica cuántica, físico-química, biología teórica, teoría de circuitos, etc.

En cuanto a su deducción, existen diversos métodos, lo que aquí haremos será una aproximación a partir de la ecuación de Boltzmann para las partículas pesadas, desarrollando el operador de colisiones en potencias de $\delta = (m_0/m_1)^{1/2}$, en éste caso el subíndice 1 denota las cantidades para las partículas masivas, el subíndice 0 es para denotar a las propiedades de las partículas ligeras.

III.1 Ecuación de Boltzmann para las partículas masivas

Cuando el sistema es binario, y además no existen fuerzas externas actuando sobre el sistema, tenemos para cada especie una ecuación de Boltzmann de la siguiente forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} f_i(\mathbf{u}_i, \mathbf{x}, t) + \mathbf{u}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_i} f_i(\mathbf{u}_i, \mathbf{x}, t) = J(f_i, f_i) + J(f_i, f_j) \quad (i = 0, 1) \quad (III.1.1)$$

En especial se considera, como ya dijimos antes, que el sistema tiene densidades numéricas diferentes, de tal manera que las colisiones entre partículas pesadas (ahora trazadoras o Brownianas) son muy escasas, lo que nos permite despreciar el término que contiene la información de estas colisiones, tomando en cuenta solo colisiones entre partículas pesadas y ligeras, la ecuación de evolución para las partículas masivas queda como:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{u}_1, \mathbf{x}, t) + \mathbf{u}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}} f(\mathbf{u}_1, \mathbf{x}, t) = J(f_1, f_0) \quad (III.1.2)$$

Lo que haremos, en la siguiente sección, será, aproximar el operador de colisiones de su forma integral a una diferencial en la ecuación de evolución de las partículas pesadas, tomando en cuenta que las velocidades de las partículas masivas, así como el cambio que sufren durante las colisiones son más y más pequeños conforme $m_1/m_0 \rightarrow \infty$.

III.2 Desarrollo de $J(f_1, f_0)$ en términos del cociente de masas δ

Para llegar a una ecuación del tipo Fokker-Planck consideraremos que el operador de colisiones de la ecuación (III.1.2) tiene la forma:

$$J(f_1, f_0) = \int d\mathbf{u}_0 d\Omega g_{10} \sigma(g_{10}, \theta) [f'_1(\mathbf{u}'_1) f'_0(\mathbf{u}'_0) - f_1(\mathbf{u}_1) f_0(\mathbf{u}_0)], \quad (III.2.1)$$

en este caso

$$\mathbf{g}_{10} = \mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_0 \quad (III.2.2)$$

La velocidad del centro de masa es:

$$\mathbf{v} = M_1 \mathbf{u}_1 + M_0 \mathbf{u}_0 \quad (III.2.3)$$

con

$$M_1 = \frac{m_1}{(m_0 + m_1)}$$

$$M_0 = \frac{m_0}{(m_0 + m_1)}$$

Las velocidades \mathbf{u}_1 y \mathbf{u}_0 se pueden escribir en términos de la velocidad relativa \mathbf{g}_{10} y la velocidad del centro de masa como:

$$\mathbf{u}_1 = \mathbf{v} + M_0 \mathbf{g}_{10} \quad (III.2.4a)$$

$$\mathbf{u}_0 = \mathbf{v} - M_1 \mathbf{g}_{10}, \quad (III.2.4b)$$

y las velocidades postcolisionales como:

$$\mathbf{u}'_1 = \mathbf{v} + M_0 \mathbf{g}'_{10} \quad (III.1.5a)$$

$$\mathbf{u}'_0 = \mathbf{v} - M_1 \mathbf{g}_{10} \quad (III.2.5b)$$

Aquí, como una consecuencia de considerar que los choques se efectúan de manera elástica, tenemos además de la conservación del momentum, la conservación de la energía cinética,

pues se considera que las moléculas son monoatómicas. A su vez como una consecuencia de la conservación de la energía cinética tenemos que la velocidad relativa no cambia su magnitud durante las colisiones. Esto significa que el vector \mathbf{g}'_{10} puede obtenerse al efectuar una rotación del vector \mathbf{g}_{10} .

$$|\mathbf{g}'_{10}| = |\mathbf{g}_{10}| = g_{10}. \quad (III.2.6)$$

Con la finalidad de facilitar los cálculos definimos ahora los vectores:

$$\begin{aligned} \Delta\mathbf{g}_{10} &= \mathbf{g}'_{10} - \mathbf{g}_{10} \\ \eta &= \mathbf{u}_0 - \mathbf{g}'_{10} + \mathbf{g}_{10} = \mathbf{u}_1 - \mathbf{g}'_{10} \end{aligned}$$

Con lo que las velocidades postcolisionales se escriben, en términos de estas variables nuevas como:

$$\mathbf{u}'_1 = \mathbf{u}_1 + M_0\Delta\mathbf{g}_{10} \quad (III.2.7a)$$

$$\mathbf{u}'_0 = \eta + M_0\Delta\mathbf{g}_{10} = \mathbf{u}_0 - M_1\Delta\mathbf{g}_{10} \quad (III.2.7b)$$

Considerando la diferencia de masas M_0 se puede aproximar como

$$M_0 = \frac{m_0}{m_1(1 + m_0/m_1)} = \frac{\delta^2}{(1 + \delta^2)} = \delta^2$$

con lo que , las velocidades postcolisionales (III.2.7a, b) se pueden expresar como:

$$\mathbf{u}'_1 = \mathbf{u}_1 + \delta^2\Delta\mathbf{g}_{10} \quad (III.2.8a)$$

$$\mathbf{u}'_0 = \eta + \delta^2\Delta\mathbf{g}_{10} = \mathbf{u}_0 - M_1\Delta\mathbf{g}_{10} \quad (III.2.8b)$$

Suponiendo que las partículas más pesadas tienen velocidades muy pequeñas comparadas con las velocidades de las partículas del gas ligero, el cambio de \mathbf{u}_1 también es

muy pequeño comparado con la anchura de $f(\mathbf{u}_1)$, del orden de δ y entonces hacemos un desarrollo en serie de Taylor de $f(\mathbf{u}_1)$ alrededor de \mathbf{u}_1 :

$$f(\mathbf{u}'_1) = f(\mathbf{u}_1 + \delta^2 \Delta \mathbf{g}_{10}) = f(\mathbf{u}_1) + \delta^2 \Delta \mathbf{g}_{10} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} f(\mathbf{u}_1) + \delta^4 \Delta \mathbf{g}_{10} \Delta \mathbf{g}_{10} : \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{u}_1 \partial \mathbf{u}_1} f(\mathbf{u}_1) + \dots \quad (III.2.9)$$

El desarrollo se hace suponiendo que la velocidad de una partícula pesada es muy pequeña y conforme $(m_1/m_0) \rightarrow \infty$ la velocidad es aún más pequeña, esto nos permite hacer el cambio de variable de \mathbf{g}_{10} por \mathbf{u}_0 en la integral (III.2.1), de modo que:

$$J(f_1, f_0) = \int d\mathbf{u}_0 d\Omega g_{10} \sigma(g_{10}, \theta) \left[f'_1(\mathbf{u}_1 + \delta^2 \Delta \mathbf{g}_{10}) f'_0(\mathbf{u}'_0) - f_1(\mathbf{u}_1) f_0(\mathbf{u}_0) \right] \quad (III.2.10)$$

Sustituyendo (III.2.9) en (III.2.10) obtenemos:

$$J(f_1, f_0) = \int d\mathbf{u}_0 d\Omega g_{10} \sigma(g_{10}, \theta) [f'_0(\mathbf{u}'_0) - f_0(\mathbf{u}_0)] + \delta^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} f(\mathbf{u}_1) \cdot \int d\mathbf{u}_0 d\Omega g_{10} \sigma(g_{10}, \theta) \Delta \mathbf{g}_{10} f_0(\mathbf{u}_0) + \frac{\delta^4}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{u}_1 \partial \mathbf{u}_1} f(\mathbf{u}_1) : \int d\mathbf{u}_0 d\Omega g_{10} \sigma(g_{10}, \theta) \Delta \mathbf{g}_{10} \Delta \mathbf{g}_{10} f_0(\mathbf{u}_0) + \dots \quad (III.2.11)$$

Con el fin de obtener la forma de la ecuación de Fokker-Planck, mantendremos la serie hasta el término de orden δ^4 . Por otro lado, se observa que los coeficientes de f_1 y sus derivadas dependen de δ^2 y \mathbf{u}_1 a través de \mathbf{u}_0 , para poder conocerlos es necesario tener la función de distribución del gas ligero, que está evaluada en una velocidad postcolisional \mathbf{u}'_1 y a su vez se puede escribir en términos de η y $\delta^2 \Delta \mathbf{g}_{10}$.

Antes de sustituir la función $f(\mathbf{u}'_0)$ vemos que también la podemos expresar en serie de Taylor alrededor de η en potencias de δ^2 , debido a la forma que tiene \mathbf{u}'_0 , (III.2.8b), es decir:

$$\begin{aligned}
f_0(\mathbf{u}'_0) &= f(\eta + \delta^2 \Delta \mathbf{g}_{10}) = f(\eta) + \delta^2 \Delta \mathbf{g}_{10} \cdot \frac{\partial}{\partial \eta} f(\eta) \\
&\quad + \delta^4 \Delta \mathbf{g}_{10} \Delta \mathbf{g}_{10} : \frac{\partial^2}{\partial \eta \partial \eta} f(\eta) + \dots
\end{aligned} \tag{III.2.12}$$

al sustituirla en (III.2.10) se tiene:

$$\begin{aligned}
J(f_1, f_0) &= f(\mathbf{u}_1) \int d\mathbf{g}_{10} d\Omega g_{10} \sigma(g_{10}, \theta) [f'_0(\mathbf{u}_1 - \mathbf{g}'_{10}) - f(\mathbf{u}_1 - \mathbf{g}_{10})] + \\
&\quad \delta^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} f(\mathbf{u}_1) \cdot \int d\mathbf{g}_{10} d\Omega g_{10} \sigma(g_{10}, \theta) \Delta \mathbf{g}_{10} f_0(\mathbf{u}_1 - \mathbf{g}_{10}) + \\
&\quad \frac{\delta^4}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{u}_1 \partial \mathbf{u}_1} f_1(\mathbf{u}_1) : \int d\mathbf{g}_{10} d\Omega g_{10} \sigma(g_{10}, \theta) \Delta \mathbf{g}_{10} \Delta \mathbf{g}_{10} f_0(\mathbf{u}_1 - \mathbf{g}_{10}) + O(\delta^6)
\end{aligned} \tag{III.2.13}$$

Hasta orden δ^4 , el operador de colisiones $J(f_1, f_0)$ se puede escribir como:

$$J_1(f_1, f_0) = a f_1(\mathbf{u}_1) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} \cdot \left[\mathbf{b} f_1(\mathbf{u}_1) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} \cdot \underline{\pi} f_1(\mathbf{u}_1) \right] \tag{III.2.14}$$

los coeficientes $a, \mathbf{b}, \underline{\pi}$, tienen la forma:

$$a = \int d^3 g_{10} d\Omega g_{10} \sigma(g_{10}, \theta) [f'_0(\mathbf{u}_1 - \mathbf{g}'_{10}) - f(\mathbf{u}_1 - \mathbf{g}_{10})] \tag{III.2.15}$$

$$\mathbf{b} = \int d^3 g_{10} d\Omega g_{10} \sigma(g_{10}, \theta) \Delta \mathbf{g}_{10} f_0(\mathbf{u}_1 - \mathbf{g}_{10}) \tag{III.2.16}$$

$$\underline{\pi} = \int d^3 g_{10} d\Omega g_{10} \sigma(g_{10}, \theta) \Delta \mathbf{g}_{10} \Delta \mathbf{g}_{10} f_0(\mathbf{u}_1 - \mathbf{g}_{10}) \tag{III.2.17}$$

Estos coeficientes contienen información acerca del potencial de interacción a través de la sección transversal, además su valor depende de la aproximación que hagamos en las funciones de distribución.

Ahora se demuestra que el coeficiente a de (III.1.14) es igual a cero, para ésto, considere mos la primer integral de (III.2.15)

$$\int d^3 g_{10} d\Omega g_{10} \sigma(g_{10}, \theta) f'_0(\mathbf{u}_1 - \mathbf{g}'_{10}) \quad (III.2.15a)$$

Haciendo un cambio de variable de \mathbf{g}'_{10} a \mathbf{g}_{10} ; como sabemos, \mathbf{g}'_{10} cambia de orientación pero su magnitud se mantiene constante, por lo que el Jacobiano que se tiene al hacer el cambio de variable es igual a uno y por tanto la intregal (III.2.15a) toma la forma:

$$\int d^3 g'_{10} d\Omega g'_{10} \sigma(g'_{10}, \theta) f'_0(\mathbf{u}_1 - \mathbf{g}'_{10}) \quad (III.2.15b)$$

Nótese que tiene la misma forma que la segunda integral de (III.2.15), por lo que $a = 0$. También podemos efectuar las integrales sobre Ω en lo coeficientes de \mathbf{b} y $\underline{\pi}$, para esto consideremos que $\mathbf{g}_{10} = (0, 0, g_{10})$, y a \mathbf{g}'_{10} la escribimos en términos de coordenadas esféricas.

$$\mathbf{g}_{10} = g_{10}(\text{Sen}\theta \text{Cos}\phi, \text{Sen}\theta \text{Sen}\phi, \text{Cos}\theta) \quad (III.2.18)$$

así, en las integrales para \mathbf{b} y $\underline{\pi}$ la única dependencia en ϕ es a través de \mathbf{g}_{10} y entonces:

$$\int_0^{2\pi} (\mathbf{g}_{10} - \mathbf{g}'_{10}) d\phi = 2\pi \mathbf{g}_{10} (1 - \text{Cos}\theta) \quad (III.2.19)$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi (\mathbf{g}_{10} - \mathbf{g}'_{10})(\mathbf{g}_{10} - \mathbf{g}'_{10}) = 2\pi \left[\frac{1}{2} \text{sen}^2\theta (g_{10}^2 \underline{I} - 3\mathbf{g}_{10}\mathbf{g}_{10}) + 2\mathbf{g}_{10}\mathbf{g}_{10}(1 - \text{Cos}\theta) \right] \quad (III.2.20)$$

por lo que \mathbf{b} y $\underline{\pi}$ se escriben ahora como:

$$\mathbf{b} = \delta^2 \int d\mathbf{g}_{10} g_{10} \mathbf{g}_{10} Q_1(g_{10}) f_0(\eta) \quad (III.2.21)$$

$$\pi = \delta^4 \int d\mathbf{g}_{10} g_{10} \left[g_{10}^2 I - 3\mathbf{g}_{10}\mathbf{g}_{10} Q_2(g_{10}) + 2\mathbf{g}_{10}\mathbf{g}_{10} Q_1(g_{10}) \right] f_0(\eta) \quad (III.2.22)$$

donde la sección transversal de colisión ahora está en las integrales que siguen:

$$Q_1(g_{10}) = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sigma(\theta, g_{10}) (1 - \text{Cos}\theta) \text{Sen}\theta \quad (III.2.23)$$

$$Q_2(g_{10}) = 2\pi \int_0^\pi d\theta \frac{1}{2} \sigma(\theta, g_{10}) \text{Sen}^2\theta \text{Sen}\theta \quad (III.2.24)$$

Observemos que la función de distribución para el gas ligero en las expresiones (III.2.21) y (III.2.22) está en términos de $\eta = \mathbf{u}_1 - \mathbf{g}_{10}$, que puede escribirse en serie de Taylor, pues, se supone que \mathbf{u}_1 es muy pequeña, del orden de δ , por lo que hacemos un desarrollo alrededor de $(-\mathbf{g}'_{10})$.

Tomando en cuenta sólo términos hasta orden δ^4 , tenemos que:

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{u}_1 \cdot \underline{B} + \dots \quad (III.2.25)$$

$$\pi = \delta^4 \int d\mathbf{g}_{10} g_{10} \left[(g_{10}^2 I - 3\mathbf{g}_{10}\mathbf{g}_{10}) Q_2(g_{10}) + 2\mathbf{g}_{10}\mathbf{g}_{10} Q_1(g_{10}) \right] f_0(-\mathbf{g}_{10}) \quad (III.2.26)$$

en donde:

$$\mathbf{b}_1 = \delta^2 \int d^3 g_{10} g_{10} \mathbf{g}_{10} Q_1(g_{10}) f_0(-\mathbf{g}_{10}) \quad (III.2.27)$$

$$\underline{B} = \delta^2 \int d^3 g_{10} g_{10} \mathbf{g}_{10} Q_1(g_{10}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{g}_{10}} f_0(-\mathbf{g}_{10}) \quad (III.2.28)$$

Este desarrollo permite escribir al término de colisión como un operador diferencial,

$$J(f_1, f_0) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} \cdot \left[\mathbf{b} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} \cdot \underline{\pi} \right] f_1 \quad (III.2.29)$$

donde los coeficientes dependen de manera directa del potencial intermolecular, del cociente de masas y de las características de las funciones de distribución.

Entonces la ecuación que ahora tenemos para las partículas Brownianas es :

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1(\mathbf{u}_1, \mathbf{x}, t) + \mathbf{u}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} f_1(\mathbf{u}_1, \mathbf{x}, t) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} \cdot \left[\mathbf{b} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} \cdot \boldsymbol{\pi} \right] f_1 \quad (III.2.30)$$

tiene la forma de una ecuación de Fokker Planck.

III.3 La función de distribución del gas ligero

Finalmente introduciremos la función de distribución del gas ligero; a este respecto Wang Ghang & Ulhenbeck^[1] en 1956 hicieron la aproximación a la ecuación de Fokker-Planck a partir de la ecuación de Boltzmann en donde consideran que la función de distribución para el gas ligero es una Maxwelliana total y el operador de colisión resultante se desarrolla en serie de Taylor en potencias del cociente de masas ($\frac{m_0}{m_1}$). Fernández de la Mora y S.M. Mercer^[2] en 1982 desarrollaron el operador de colisiones en la ecuación de Boltzmann en potencias de $M = \frac{m_0}{(m_0+m_1)}$ y la función de distribución de las partículas ligeras que se introducen es la solución de la ecuación de Boltzmann para un gas mono-componente obtenida por el método de Chapman-Enskog.

Aquí, para la función de distribución del gas ligero tomamos la solución de la ecuación de Boltzmann resuelta por el método de Grad. La solución es para una mezcla binaria, ésto último lo hacemos con la finalidad de tomar en cuenta la no uniformidad del gas ligero ocasionada por la presencia de las partículas pesadas, y ver de que manera se modifica la ecuación para las partículas Brownianas.

La función de distribución que sustituiremos para el gas ligero es de la forma:

$$f_0 = f_0^{(0)} \left[1 + \frac{m_0}{k_B T} \mathbf{V} \cdot \mathbf{C}_0 + \frac{m_0}{2p_0 K_B T} P_0^\circ : (\mathbf{C}_0 \mathbf{C}_0)^\circ + \frac{2m_0}{5p_0 K_B T} \left(\frac{m_0 C_0^2}{2K_B T} - \frac{5}{2} \right) \mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{C}_0 \right] \quad (III.3.1)$$

en donde $f_0^{(0)}$ es la función de distribución en equilibrio local que ya hemos visto en el capítulo II.

Para facilitar los cálculos definimos variables adimensionales:

$$\xi_0 = \left(\frac{m_0}{2k_B T} \right)^{1/2} \mathbf{C}_0 \quad (III.3.2)$$

$$\mathbf{V}' = \left(\frac{m_0}{2k_B T} \right)^{1/2} \mathbf{V} \quad (III.3.3)$$

La función de distribución en términos de estas nuevas variables adimensionales, queda:

$$f_0 = n_0 \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\xi_0^2} \left[1 + 2\mathbf{V}'_0 \cdot \xi_0 + \frac{1}{p_0} \underline{P}_0 : (\xi_0 \xi_0)^\circ + \frac{2}{5p_0} \left(\frac{2m_0}{k_B T} \right)^{1/2} \left(\xi_0^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{q}_0 \cdot \xi_0 \right] \quad (III.3.4)$$

Esta función (III.3.4) se sustituye en las expresiones para los coeficientes (III.2.26) - (III.2.28) como se muestra en el Apéndice A, entonces y se obtiene que:

$$\mathbf{b}_1 = -\frac{16}{3} \delta^2 n_0 \left(\frac{m_{10}}{m_0} \right)^{1/2} \Omega_{10}^{(1,1)} \left[\mathbf{V}_0 + \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{10}^{(1,2)}}{\Omega_{10}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) \right] \quad (III.3.5)$$

$$\underline{B} = \frac{16}{3} \delta^2 n_0 \left(\frac{m_{10}}{m_0} \right)^{1/2} \Omega_{10}^{(1,1)} \underline{I} \quad (III.3.6)$$

$$\underline{\pi} = \frac{32}{3} \delta^2 n_0 \left(\frac{m_{10}}{m_0} \right)^{1/2} \Omega_{10}^{(1,1)} \frac{k_B T}{m_1} \underline{I} \quad (III.3.7)$$

Donde \underline{I} es un tensor unitario de orden 2.

$$\Omega_{10}^{(l,r)} = \left(\frac{k_B T}{\pi m_{10}} \right)^{1/2} \int_0^\infty dg_{10} \exp(-g_{10}^2) g^{2r+3} Q_l \quad (III.3.8)$$

m_{10} es la masa reducida.

El valor de estos coeficientes se sustituyen en el operador de colisiones (III.2.29),

$$J_1(f_1, f_0) = \frac{16}{3} \delta^2 n_0 \left(\frac{m_{10}}{m_0} \right)^{1/2} \Omega_{10}^{(1,1)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} \cdot \left[\mathbf{u}_1 - \mathbf{V}_0 - \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{10}^{(1,2)}}{\Omega_{10}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) + \frac{k_B T}{m_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} \right] f_1 \quad (III.3.9)$$

Ahora la ecuación para la función de distribución toma la forma :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f_1(\mathbf{u}_1, \mathbf{x}, t) + \mathbf{u}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} f_1(\mathbf{u}_1, \mathbf{x}, t) = \\ \frac{16}{3} \delta^2 n_0 \left(\frac{m_{10}}{m_0} \right)^{1/2} \Omega_{10}^{(1,1)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} \cdot \left[\mathbf{u}_1 - \mathbf{V}_0 - \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{10}^{(1,2)}}{\Omega_{10}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) \right] f_1(\mathbf{u}_1, \mathbf{x}, t) + \\ \frac{16}{3} \delta^2 n_0 \left(\frac{m_{10}}{m_0} \right)^{1/2} \Omega_{10}^{(1,1)} \frac{k_B T}{m_1} \mathbf{I} : \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{u}_1^2} f_1(\mathbf{u}_1, \mathbf{x}, t) \end{aligned} \quad (III.3.10)$$

Aquí vemos que la ecuación (III.3.10) tiene la forma una ecuación tipo Fokker-Planck, en donde el arrastre es, tomando los términos hasta orden δ^2 :

$$\mathbf{F} = \frac{16}{3} \delta^2 n_0 m_1 \Omega_{10}^{(1,1)} \left[\mathbf{u}_1 - \mathbf{V}_0 + \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{10}^{(1,2)}}{\Omega_{10}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) \right] \quad (III.3.11)$$

La fuerza promedio sobre la partícula consta de dos partes, el término de arrastre que tiene la forma usual en un fluido expresado por la fórmula de Stokes:

$$\mathbf{F}_{St} = 6\pi\eta\sigma_1(\mathbf{u}_1 - \mathbf{V}_0) \quad (III.3.12)$$

η es la viscosidad cortante, que en nuestro modelo tiene la forma:

$$\eta = \frac{8n_0}{9\pi\sigma_1} \delta^2 \Omega_{10}^{(1,1)} \quad (III.3.13)$$

La forma de esta fuerza surge de haber sustituido para la función de distribución de gas ligero f_0 la solución de Grad a la ecuación de Boltzmann en las integrales para los coeficientes \mathbf{b} y $\underline{\pi}$. La fuerza resultante sobre una partícula se compone de una parte difusiva, nos informa de que manera interactúa la partícula Browniana interactúa con las partículas del fluido (gas ligero) a través del coeficiente de arrastre γ .

$$\gamma = \frac{16}{3} n_0 \delta^2 \Omega_{10}^{(1,1)} \quad (III.3.14)$$

La otra parte de la fuerza es proporcional al flujo de calor:

$$\mathbf{F} = \frac{2m_1\gamma\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{10}^{(1,2)}}{\Omega_{10}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) \quad (III.3.15)$$

El coeficiente de proporcionalidad entre la fuerza y el flujo de calor podemos relacionarlo con los coeficientes de transporte obtenidos en la última sección del capítulo anterior, en especial tomemos el coeficiente de difusividad (II.2.19) y el coeficiente de difusión térmica (II.2.18) en el límite hidrodinámico; este límite se obtiene cuando $\omega \rightarrow 0$, ya que entre ω se consideran los tiempos mucho mayores que el tiempo libre medio y con ello estamos en el régimen de validez de la hidrodinámica clásica.

El coeficiente de difusividad, en términos de las integrales de colisión y tomando el límite cuando ω tiende a cero es:

$$D_{01} = \frac{3}{16} \frac{k_B T}{n_0 m_1 \mu_0 \Omega_{10}^{(1,1)}} \quad (III.3.16)$$

y el coeficiente de difusión térmica es

$$\kappa' = -\frac{32}{15} \frac{\rho_0 n T \lambda_0^{(0)} \mu_1^2 \Omega_{10}^{(1,1)}}{p_0 p} \left(\frac{\Omega_{10}^{(1,2)}}{\Omega_{10}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) \quad (III.3.17)$$

Con estas dos relaciones vemos que la contribución a la fuerza debida al flujo de calor toma la forma:

$$\mathbf{F}_{th} \cong -\frac{\rho\gamma D_{10}\kappa'}{n_1\lambda_0^{(0)}T} \mathbf{q}_0, \quad (III.3.18)$$

que también se puede expresar en términos de la razón de termodifusión, usando (II.3.9) en el límite hidrodinámico y nos queda:

$$\mathbf{F}_{th} \cong -\frac{\rho\gamma D_{10}\kappa}{n_1\lambda_0^{(0)}T} \mathbf{q}_0, \quad (III.3.19)$$

Los coeficientes D_{10} , κ , κ' son los que obtuvimos en el capítulo anterior, en donde inicialmente consideramos al sistema como una mezcla binaria de masas dispares, tomando al final la condición de que $n_1 \ll n_0$. En este capítulo, con el mismo sistema, desde el inicio

tomamos en cuenta el hecho de también en las densidades numéricas existe una diferencia muy grande, lo que nos permite analizar únicamente el término de colisiones entre partículas ligeras y pesadas en la ecuación de Boltzmann para las últimas y despreciar a las colisiones entre partículas pesadas. En éste análisis obtenemos información sobre las partículas pesadas a través de la fuerza (III.3.11).

El resultado para la fuerza térmica sobre la partícula que hemos obtenido difiere de la que en otros trabajos se han obtenido aproximándose a la ecuación de Fokker-Planck a partir de la ecuación de Boltzmann, tomando en cuenta que las densidades numéricas son dispares, además de tener una diferencia muy grande en las masas moleculares. Fernández de la Mora y J.M. Mercer, tomaron para f_0 (función de distribución del gas ligero) la solución de la ecuación de Boltzmann por el método de Chapman-Enskog, y obtuvieron que la fuerza térmica sobre la partícula es proporcional al gradiente de temperatura. En cambio en este trabajo se obtiene una fuerza térmica proporcional al flujo de calor, el cual puede, en principio, sustituirse por la ecuación constitutiva que se desee.

III.4 Fuerza Termoforética

De las relaciones (III.3.14) o (III.3.15), vemos que la fuerza que está actuando sobre cada partícula Browniana tiene dos contribuciones, una que es de arrastre, proporcional a la velocidad de difusión del sistema, donde se observa que es aquí donde se manifiesta el hecho de que tomemos en cuenta las perturbaciones que ocasionan las partículas masivas al fluido. La otra parte que compone a la fuerza es proporcional al flujo de calor, acelera a la partícula en dirección de éste, además existe un arrastre debido al movimiento de la partícula, esto significa que la velocidad se ve balanceada por una fuerza térmica en dirección del flujo de calor. El efecto de aceleración en la partícula en el fluido que tiene un flujo de calor proporcional al gradiente de temperatura se conoce como termoforesis; éste fenómeno no sólo es interesante desde el punto de vista físico, sino que además tiene una gran importancia práctica en la ciencia de aerosoles. Durante mucho tiempo ha sido objeto de investigaciones tanto teóricas como experimentales, esto se debe a que las aplicaciones tecnológicas requieren de predicciones teóricas confiables para la fuerza termoforética y también para la velocidad termoforética en un intervalo amplio de números de Knudsen, esto es, que cubran desde el flujo de deslizamiento hasta el flujo de molécula libre.

Existen diversos trabajos que abordan el problema, como ejemplos tenemos que para número de Knudsen pequeño Epstein obtuvo su fórmula a primer orden en K_n , la cual subestimaba a la fuerza térmica sobre las partículas de alta conductividad térmica λ_p , $\frac{\lambda_g}{\lambda_p} < K_n < 1$ y da valores mucho más pequeños que los valores medidos para partículas de cloruro de sodio reportadas por Schand y Cadle. Posteriormente Brock mejoró los resultados de Epstein basándose en un análisis hidrodinámico con ayuda de las condiciones para la velocidad y temperatura. Derjaguin y Yamalov aplicaron las relaciones de reciprocidad de Onsager a este fenómeno y obtuvieron una fórmula similar a la de Brock, y obtuvieron dos veces el valor de Brock cuando $\frac{\lambda_g}{\lambda_p} = 0$, $K_n \ll 1$. Dwyer, desde el punto de vista de la teoría cinética, resolvió la ecuación cinética de Grad trece momentos con condiciones de

deslizamiento a primer orden en K_n y predijo una termoforesis negativa en un régimen casi continuo para $\frac{\lambda_g}{\lambda_p} < 1$, pero el análisis con condiciones de deslizamiento puede llegar a ser inadecuado para obtener la fuerza térmica a orden superior. Sone y Aoki obtuvieron una solución asintótica a la ecuación modelo BGK, encontraron también una termoforesis negativa en el rango de $K_n \leq 0.2$ para $\frac{\lambda_g}{\lambda_p} < 0.2$. Gorelov por su parte, resolvió numéricamente la ecuación linealizada de Boltzmann y mostró una fuerza térmica negativa muy pequeña en la vecindad de $K_n = 0.1$ en el límite más bajo de su cálculo numérico. Por otro lado, Waldmann en 1961 demostró que la fuerza termoforética sobre una partícula esférica en el caso de $K_n \gg 1$ depende de la conductividad térmica de la partícula λ_p (conductividad térmica de la partícula), pero no depende de la λ_g (conductividad térmica del gas). Por último respecto al número de Knudsen intermedio, es decir, cuando el número de Knudsen es del orden de la unidad, se le conoce como régimen de transición, se han hecho pocos trabajos, ya sean cálculos numéricos o aproximaciones; dentro de estos, Phillips desarrolló una teoría basada en el método de una función de distribución de velocidad de doble flujo. Los métodos de Dwywer y Phillips son métodos aproximados y no pueden compararse, se desconocen las magnitudes de los errores que puedan estar involucradas en los resultados. También Sone y Aoki en 1983 aplicaron un método variacional al caso en donde la conductividad térmica de la esfera es infinita. Law en 1986 hizo cálculos numéricos basados en la ecuación linealizada BGK, para varios valores de conductividad térmica de la esfera, sin embargo ésta no es una buena aproximación para K_n pequeños. Gorelov resolvió numéricamente la ecuación linealizada de Boltzmann para dos casos de conductividad térmica de la esfera. En 1965 Derjaguin, Storozhilova y Rabinovich publicaron un trabajo en donde explicaban dos métodos para medir la velocidad termoforética en sistemas que consistían de gotas de aceite suspendidas en aire, humo de tabaco, partículas de cloruro de sodio en aire, y de ácido estearico y gotas de aceite en helio.

En nuestro caso, hemos obtenido una fuerza para gases diluidos que depende de las propiedades de ambas especies, está en función del flujo de calor que puede tener la forma

constitutiva que se desee, otra de las ventajas es que además está escrita en términos de las integrales de colisión que a su vez son funciones del potencial de interacción.

El siguiente capítulo lo dedicaremos a analizar la fuerza termoforética para algunos modelos de potenciales, así como también distintas formas del flujo de calor.

CAPÍTULO IV

LA FUERZA TERMOFORÉTICA

En el capítulo anterior obtuvimos una expresión para la fuerza térmica en términos de los potenciales de interacción a través de las integrales de colisión en el coeficiente de proporcionalidad entre la fuerza y el flujo de calor. Para ver esto con más detalle , consideremos la expresión (III.3.15)

$$\mathbf{F} = \frac{2\gamma m_1 \mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{10}^{(1,2)}}{\Omega_{10}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right)$$

$$\gamma = \frac{16}{3} n_0 \delta^2 \Omega_{10}^{(1,1)}$$

Aquí observamos que la fuerza térmica depende tanto de las propiedades del gas (especie ligera), como de la partícula (especie masiva), a través de γ y de las integrales de colisión $\Omega_{ij}^{l,r}$, dependiendo de la expresión que se elija para el flujo de calor puede depender también de ambas especies.

Para tener una idea más clara de la Fuerza Termoforética haremos aquí un análisis tomando diferentes potenciales de interacción para las integrales de colisión, como primer ejemplo tomemos el potencial de esfera dura.

IV.I Potencial de esfera dura

Es uno de los potenciales más sencillos, pero muy utilizados en Mecánica Estadística, que tiene la forma:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & r > \sigma \\ 0 & r < \sigma \end{cases} \quad (IV.1.1)$$

para este potencial las integrales de colisión se escriben como:

$$\Omega_{ij}^{(l,r)} = \left(\frac{k_B T}{2\pi m_{ij}} \right)^{1/2} \frac{(r+1)!}{2} \left[1 - \frac{1+(-1)^l}{2(l+1)} \right] \pi \sigma_{ij}^2, \quad (IV.1.2)$$

al sustituirla en (III.3.15) tenemos que la fuerza térmica queda:

$$\mathbf{F}_{th} = 1.34(1 + \delta^2)^{1/2} \left(\frac{m_0}{2k_B T} \right)^{1/2} \sigma_{10}^2 \mathbf{q}_0 \quad (IV.1.3)$$

que se puede escribir también como:

$$\mathbf{F}_{th} = 1.34 \frac{(1 + \delta^2)^{1/2}}{\bar{v}_0} \sigma_{10}^2 \mathbf{q}_0 \quad (IV.1.4)$$

donde \bar{v}_0 es la velocidad térmica media del gas ligero. Ahora sólo queda sustituir la ecuación constitutiva para el flujo de calor, ésta es una de las ventajas del modelo que presentamos aquí, veremos entonces algunas formas constitutivas.

Como primer ejemplo consideremos la expresión más simple que es la Ley de Fourier, es decir, proporcional al gradiente de temperatura, donde el coeficiente de proporcionalidad es la conductividad térmica; en tal caso recibe el nombre de Fuerza Termoforética, y toma la forma:

$$\mathbf{F}_{th} = 1.34 \frac{(1 + \delta^2)^{1/2}}{\bar{v}_0} \sigma_{10}^2 \lambda \nabla T \quad (IV.1.5)$$

La Fuerza termoforética depende linealmente de la conductividad térmica, en cuanto a ésta, podemos sustituirla por la expresión calculada en el capítulo II, aplicando el límite hidrodinámico y despreciando términos superiores a δ^2 (II.3.17), así:

$$\lambda = \lambda_0^0 \left(1 + \frac{\sigma_0^2}{\sigma_1^2} \delta \right) \quad (IV.1.6)$$

$$\lambda_0 = \frac{75 k_B}{64 \sigma_0^2} \left(\frac{k_B T}{\pi m_0} \right)^{1/2} \quad (IV.1.7)$$

Con ésto la fuerza termoforética se puede aproximar a orden δ^2 como:

$$\mathbf{F}_{th} = 1.38 k_B \left(\frac{\sigma_{10}}{\sigma_0} \right)^2 \left(1 + \frac{\sigma_0^2}{\sigma_1^2} \delta - \frac{1}{2} \delta^2 \right) \nabla T \quad (IV.1.8)$$

Existe la posibilidad de que la conductividad térmica del gas ligero exceda en mucho la que corresponde a la especie masiva, con lo que el cociente $\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \ll 1$, entonces λ se aproxima a λ_0 y la fuerza queda como:

$$\mathbf{F}_{th} = \frac{5}{8\sqrt{2}} k_B \frac{\sigma_{10}^2}{\sigma_0^2} \nabla T (1 + \delta^2)^{1/2} \quad (IV.1.9)$$

Ésta expresión se puede escribir en términos de un cociente entre la trayectoria libre media de las partículas del gas ligero y el radio de la partícula Browniana, esto con la finalidad de comparar con los resultados experimentales que obtuvieron S. Jacobsen y J. R. Brock^[25] para partículas de Cloruro de Sodio en gas Argón.

Así, en términos del cociente, la fuerza es:

$$\mathbf{F}_{th} = \frac{5\pi}{8} n_0 k_B \left(1 + \frac{\sigma_0^2}{\sigma_1^2} \right) \sigma_1^2 l_0 \nabla T \quad (IV.1.10)$$

Jacobsen y Brock obtuvieron la fuerza termoforética para aerosoles formado por partículas de Cloruro de Sodio con radios que variaban dentro del intervalo de $0.4\mu m$ a $1\mu m$, en Argón a una temperatura de $-70^\circ C$, variando la temperatura de $20cmHg$ a $80cmHg$. Dentro de sus resultados se observa una gráfica de lo que denominaron fuerza reducida $F_{th}^* = F_{th}/\sigma_1^2 | \nabla T |$ contra el cociente $\frac{l_0}{\sigma_1}$ en el intervalo de 0.05 a 0.7. La relación que hemos obtenido aquí para la fuerza termoforética, y en particular sustituyendo el potencial de interacción de esfera dura (IV.1.10), con la presión y la temperatura tomados de los

datos experimentales de Jacobsen y Brock observamos que son del orden de sus resultados en el intervalo para el cociente $\frac{\lambda_0}{\sigma_1}$ de 0.3 a 0.7.

IV.2 Valores experimentales para la Conductividad Térmica del gas ligero

Siguiendo con este potencial, y sólo por comparar, calculamos las integrales de colisión en γ y el cociente $\frac{\Omega_{10}^{(1,2)}}{\Omega_{10}^{(1,1)}}$, pero tomaremos valores experimentales para la conductividad térmica. Los valores experimentales para conductividades térmicas de distintos gases están en la tabla I

TABLA I $\lambda_0 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{erg}}{\text{grad. seg. cm.}} \right)$

Gas($^{\circ}K$)	244.25	253.35	266.45	277.55	288.75	299.45	310.95
Aire	2.183	2.270	2.354	2.432	2.526	2.604	2.688
Argón	1.505	1.557	1.626	1.678	1.730	1.782	1.851
Helio	13.164	13.563	13.960	14.376	14.739	15.085	15.431
Hidrógeno	15.569	16.261	16.953	17.472	18.164	18.683	19.202
Neón	4.221	4.359	4.480	4.602	4.723	4.844	4.947
Nitrógeno	2.197	2.283	2.352	2.439	2.526	2.162	2.681
Oxígeno	2.211	2.301	2.396	2.488	2.578	2.664	2.759

Con estos valores para λ_0 obtenemos no directamente la fuerza térmica, en lugar de ella, calculamos el siguiente cociente, que es el que reporta Takeo y Soga^[16] :

$$\mathbf{F}_{th}^* = \frac{\mathbf{F}_{th}}{\sigma_{10}^2 |\nabla T|} \quad (IV.2.1)$$

TABLA II $F^* \cdot 10^{-2} \frac{\text{erg}}{\text{grad.cm}^2}$

Gas($^{\circ}K$)	244.25	253.35	266.45	277.55	288.75	299.45	310.95
Aire	7.674	7.835	7.923	8.020	8.167	8.266	8.291
Argón	8.923	9.064	9.230	9.333	9.434	9.542	9.727
Helio	24.719	25.007	25.098	25.324	25.455	25.582	25.681
Hidrógeno	20.740	21.270	21.623	21.835	22.255	22.478	22.671
Neón	17.790	18.039	18.078	18.195	18.307	18.438	18.478
Nitrógeno	7.722	7.879	7.915	8.042	8.156	8.291	8.352
Oxígeno	8.300	8.482	8.612	8.762	8.901	9.032	9.180

Los resultados de la tabla II son del orden que Takeo Soga^[16] obtuvo en 1986, quien considera al Argón a $289^{\circ}K$ como fluido con flujo de partícula libre y emplea la ecuación linealizada de Boltzmann, tomando en cuenta las condiciones en la frontera de la partícula Browniana, obteniendo una fuerza termoforética de valor:

$$F_{th} = 9.434 \cdot 10^{-2} \sigma_{10}^2 \nabla T \quad \text{dinas.} \quad (IV.2.2)$$

Este es un valor del orden de los que obtuvieron con nuestro método, como se ve en la Tabla II.

IV.3 Potencial de Maxwell

Dentro de los potenciales atractivos está el potencial de Maxwell, matemáticamente es satisfactorio, por su facilidad par manejarlo, pero está muy lejos de representar la realidad física, éste tiene la forma:

$$\Phi(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^4 \quad (IV.3.1)$$

las integrales de colisión son ahora:

$$\Omega_{ij}^{(l,r)} = \left(\frac{k_B T}{2\pi m_{ij}} \right)^{1/2} \left(\frac{4}{k_B T} \right)^{1/2} A_l(4) \Gamma(r + 2 - 1/2) \pi \sigma_{ij}^2 \quad (IV.3.2)$$

En este caso, encontramos que la fuerza térmica se anula, $\mathbf{F}_{th} = 0$ para cualquier l y r . No se tiene información alguna acerca de la fuerza Térmica que actúa sobre la partícula pesada.

IV.4 La partícula Browniana en presencia de una Fuerza Externa

Un caso muy interesante se presenta cuando el sistema está sujeto a una fuerza externa, y esa fuerza es la de atracción gravitacional; en tal caso la ecuación que satisface la función de distribución para las partículas masivas es :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} f_1 + \mathbf{u}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} f_1 - g \mathbf{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} f_1 \\ & = \gamma \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} \cdot \left[\mathbf{u}_1 - \mathbf{V}_0 + \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{10}^{(1,2)}}{\Omega_{10}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) \right] f_1 + \frac{k_B T}{m_1} \gamma \underline{I} : \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1 \partial \mathbf{u}_1} f_1 \end{aligned} \quad (IV.4.1)$$

a la relación (IV.3.1) la podemos reescribirla como:

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1 + \mathbf{u}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} f_1$$

$$= \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} \cdot \left[\gamma \left[\mathbf{u}_1 - \mathbf{V}_0 + \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{10}^{(1,2)}}{\Omega_{10}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) \right] + g\mathbf{k} \right] f_1 + \frac{k_B T}{m_1} \gamma \underline{I} : \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1 \partial \mathbf{u}_1} f_1 \quad (IV.4.2)$$

De aquí identificamos a la fuerza promedio sobre la partícula Browniana, que es:

$$\mathbf{F} = m_1 g \mathbf{k} + m_1 \gamma \left[\mathbf{u}_1 - \mathbf{V}_0 + \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{10}^{(1,2)}}{\Omega_{10}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) \right] \quad (IV.4.3)$$

\mathbf{k} es un vector unitario en la dirección de z .

Para tener una idea de la diferencia que existe entre las magnitudes de la fuerza gravitacional y la termoforética, tomemos el potencial de esfera dura, para obtener γ y la conductividad térmica.

Las partículas que se consideran como aerosoles tienen masa que va de 10^{-18} a 10^{-9} *gr* con radios en intervalos como $(0.01, 10)\mu m$, con estos datos vemos que el cociente entre la fuerza termoforética y la fuerza gravitacional $\frac{|\mathbf{F}_{th}|}{|\mathbf{F}_g|}$, tomando para las integrales de colisión el potencial de esfera dura, está dentro del intervalo: de $338\nabla T$ a $0.3378\nabla T$.

La fuerza termoforética es superior a la gravitacional, especialmente cuando la partícula Browniana es cada vez más pequeña el efecto de la gravitación puede despreciarse, es sólo apreciable cuando las partículas son muy pesadas, del orden de 10^{-9} *gr*

IV.5 La velocidad termoforética

Cuando las fuerzas sobre la partícula se equilibran, ésta se moverá con una velocidad constante, que es conocida como velocidad termoforética, es importante calcularla, pues existe datos experimentales con los cuales se pueden comparar las teorías a cerca del fenómeno de la Termoforésis. Entonces si en nuestra expresión para la fuerza promedio sobre la partícula la igualamos a cero, tenemos que la velocidad termoforética es:

$$\mathbf{u}_1 = \mathbf{V}_0 - \frac{2\lambda\nabla T}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{10}^{(1,2)}}{\Omega_{10}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) \quad (IV.5.1)$$

Para un sistema que consiste de Nitrógeno con partículas de aerosol con una temperatura de 300° , la conductividad térmica es del orden de $2767.22 \left(\frac{erg}{grad.cm.sec} \right)$

Con lo que la velocidad termoforética tiene una magnitud de $13.54\mu/s$, para este sistema la presión es de 76cmHg y el gradiente de temperatura es $2.58(\frac{grad}{cm})$ ^[28].

Una de las ventajas de este modelo es que la conductividad térmica en la fuerza termoforética la podemos expresarla tomando en cuenta la presencia de la especie masiva que hemos calculado en la sección *II.3* tomando el límite hidrodinámico.

Respecto a otras expresiones para el flujo de calor tal como la ecuación de Burnett, en este caso particular en que no hemos tomado en cuenta los acoplamientos con el tensor de presiones, las expresiones quedarían incompletas, como ya se ha dicho en el capítulo *II*. Pero, hemos observado, sobre todo usando el potencial de esfera dura para las integrales de colisión, que nuestro resultado coincide con algunos datos experimentales, en especial cuando $\frac{l_0}{\sigma_1}$ está en el intervalo (0.3, 0.7)^[25].

CAPÍTULO V

“AEROSOL”

Un aerosol puede verse como una población de partículas constituidas de un número entero de moléculas o monómeros, esta población puede caracterizarse por la concentración de partículas N_k de la k -ésima especie.

Lo que aquí haremos es un modelo sencillo para un sistema de aerosol, para esto, primero consideremos dos especies masivas diluidas en un gas ligero con radios diferentes, digamos σ_1 y σ_2 ; masas m_1 , m_2 y densidades numéricas n_1 , n_2 respectivamente, las partículas pequeñas tienen radio σ_0 , masa molecular m_0 y densidad numérica n_0 con la condición de que la densidad de partículas ligeras sea mucho más grande que las correspondientes a las trazadoras, es decir

$$n_1 \ll n_0 \quad n_2 \ll n_0 \quad (\text{V.1})$$

$$m_1 \gg m_0 \quad m_2 \gg m_0 \quad (\text{V.2})$$

$$\sigma_1 \gg \sigma_0 \quad \sigma_2 \gg \sigma_0 \quad (\text{V.3})$$

Desde el punto de vista de la Teoría Cinética, como ya hemos visto en el capítulo II, la evolución temporal y espacial del sistema estará descrita por una función de distribución determinada por la ecuación de Boltzmann, pues suponemos que la mezcla es un gas diluido.

Denotando con $f_0(\mathbf{u}_0, \mathbf{x}, t)$, a la función de distribución del gas ligero, y con $f_i(\mathbf{u}_i, \mathbf{x}, t)$ ($i = 1, 2$) a las funciones de las especies masivas, tenemos una ecuación, suponiendo que no existe fuerza externa, de la forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} f_0 + \mathbf{u}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} f_0 = J(f_0, f_0) + J(f_0, f_1) + J(f_0, f_2) \quad (i = 0, 1) \quad (\text{V.4})$$

y para las dos componentes restantes las ecuaciones son de la forma, también en ausencia de fuerza externa:

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1 + \mathbf{u}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} f_1 = J(f_1, f_1) + J(f_1, f_0) + J(f_1, f_2), \quad (i = 0, 1) \quad (\text{V.5})$$

y

$$\frac{\partial}{\partial t} f_2 + \mathbf{u}_2 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} f_2 = J(f_2, f_2) + J(f_2, f_0) + J(f_2, f_1), \quad (i = 0, 1) \quad (\text{V.6})$$

En estas expresiones: $J(f_0, f_0)$ se refiere al cambio de la función de distribución para una partícula del gas ligero debido a las colisiones de las partículas pequeñas entre si, en $J(f_0, f_i)$ se toman en cuenta las colisiones de las partículas pesadas con las ligeras, y finalmente $J(f_i, f_j)$, ($i = 1, 2$) es el operador de colisiones entre partículas pesadas; y cada uno de estos términos son de la forma (II.1.14).

Considerando que ambas especies pesadas tienen densidades numéricas muy pequeñas comparadas con la del gas ligero, de modo tal que, igual que cuando teníamos sólo una especie pesada, los términos de colisión $J(f_2, f_2)$ y $J(f_2, f_1)$ en la ecuación (V.6); $J(f_1, f_1)$ y $J(f_1, f_2)$ tienen una contribución casi nula y por lo tanto ya no se tomaran en cuenta en el análisis de las ecuaciones para las partículas masivas. Al considerar la ecuación para la i -ésima especie ($i = 1, 2$), ésta toma la forma, sin fuerza externa:

$$\frac{\partial}{\partial t} f_i + \mathbf{u}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} f_i = J_i(f_i, f_0), \quad (i = 1, 2) \quad (\text{V.7})$$

El operador de colisiones en el que estamos interesados es ahora

$$J_i(f_i, f_0) = \int d\mathbf{u}_0 d\Omega \mathbf{g}_{i0} \sigma(g_{i0}, \theta) \left[f'_i(\mathbf{u}_i) f'_0(\mathbf{u}'_0) - f_i(\mathbf{u}_i) f_0(\mathbf{u}_0) \right] \quad (V.8)$$

El análisis que se hace a este operador es similar al que se hizo en el capítulo II (Sec. II.1); los parámetros de pequeñez en términos de las masas moleculares ahora son:

$$M_{01} = \frac{m_0}{(m_0 + m_1)} \cong \delta_1^2 \quad (V.9)$$

$$M_{02} = \frac{m_0}{(m_0 + m_2)} \cong \delta_2^2 \quad (V.10)$$

Las velocidades relativas, se denotan aquí como:

$$\mathbf{g}_{i0} = \mathbf{u}_i - \mathbf{u}_0, \quad (i = 1, 2) \quad (V.11)$$

Así mismo, como consecuencia de la conservación de la energía cinética, tenemos que la magnitud de las velocidades relativas se mantiene constante, es decir:

$$|\mathbf{g}'_{i0}| = |\mathbf{g}_{i0}| = g_{i0} \quad (V.12)$$

Las variables auxiliares se definen de manera similar a las del capítulo II:

$$\Delta \mathbf{g}_{i0} = \mathbf{g}'_{i0} - \mathbf{g}_{i0} \quad (V.13)$$

$$\eta = \mathbf{u}_0 - \mathbf{g}'_{i0} + \mathbf{g}_{i0} = \mathbf{u}_i - \mathbf{g}'_{i0} \quad (V.14)$$

Realizando las operaciones que se muestran en el apéndice A, tenemos que los coeficientes \mathbf{b}_i , \underline{B}_i y $\underline{\pi}_i$ en lo que ahora se tiene como ecuación de Fokker-Planck, nos quedan de la misma forma que en el caso en que tenemos una sola especie pesada, es decir:

$$\mathbf{b}_i = -\frac{16}{3}\delta_i^2 n_0 \left(\frac{m_{i0}}{m_0}\right)^{1/2} \Omega_{i0}^{(1,1)} \left[\mathbf{V}_0 + \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{i0}^{(1,2)}}{\Omega_{i0}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) \right] \quad (\text{V.15})$$

$$\underline{B}_i = \frac{16}{3}\delta_i^2 n_0 \left(\frac{m_{i0}}{m_0}\right)^{1/2} \Omega_{i0}^{(1,1)} \underline{I} \quad (\text{V.16})$$

$$\underline{\pi}_i = \frac{16}{3}\delta_i^2 n_0 \left(\frac{m_{i0}}{m_0}\right)^{1/2} \Omega_{i0}^{(1,1)} \frac{k_B T}{m_i} \underline{I} \quad (\text{V.17})$$

Con lo que el operador de colisiones queda:

$$J_i(f_i, f_0) = \frac{16}{3}\delta_i^2 n_0 \left(\frac{m_{i0}}{m_0}\right)^{1/2} \Omega_{i0}^{(1,1)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_i} \cdot \left[\mathbf{u}_i - \mathbf{V}_0 - \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{i0}^{(1,2)}}{\Omega_{i0}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) + \frac{k_B T}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_i} \right] f_i \quad (\text{V.18})$$

la ecuación correspondiente a la i -ésima especie masiva es:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} f_i(\mathbf{u}_i, \mathbf{x}, t) + \mathbf{u}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} f_i(\mathbf{u}_i, \mathbf{x}, t) = \\ & \frac{16}{3}\delta_i^2 n_0 \left(\frac{m_{i0}}{m_0}\right)^{1/2} \Omega_{i0}^{(1,1)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_i} \cdot \left[\mathbf{u}_i - \mathbf{V}_0 - \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{i0}^{(1,2)}}{\Omega_{i0}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) + \frac{k_B T}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_i} \right] f_i(\mathbf{u}_i, \mathbf{x}, t) \end{aligned} \quad (\text{V.19})$$

La evolución de cada una de las especies pesadas está descrita por una ecuación del tipo (IV.19), es decir una ecuación del tipo Fokker-Planck, en donde cada una de las especies se ve afectada por un arrastre que tiene la misma estructura que (III.3.11), ésto es:

$$\mathbf{F}_i = \frac{16}{3}\delta_i^2 n_0 m_i \Omega_{i0}^{(1,1)} \left[\mathbf{u}_i - \mathbf{V}_0 + \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{i0}^{(1,2)}}{\Omega_{i0}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) \right] \quad (\text{V.20})$$

Si hacemos:

$$\gamma_i = \frac{16}{3}\delta_i^2 n_0 m_i \Omega_{i0}^{(1,1)} \quad (\text{V.21})$$

la fuerza que está actuando sobre las partículas de la especie 1 queda:

$$\mathbf{F}_1 = \frac{16}{3} \delta_1^2 n_0 m_i \Omega_{10}^{(1,1)} \left[\mathbf{u}_i - \mathbf{V}_0 + \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{10}^{(1,2)}}{\Omega_{10}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) \right] \quad (V.22)$$

sobre cada partícula de la especie 2, se ejerce una fuerza dada por:

$$\mathbf{F}_2 = \frac{16}{3} \delta_2^2 n_0 m_2 \Omega_{20}^{(1,1)} \left[\mathbf{u}_2 - \mathbf{V}_0 + \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{20}^{(1,2)}}{\Omega_{20}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) \right] \quad (V.23)$$

Lo que buscamos ahora es una fuerza promedio sobre las partículas masivas en general, y para tal tarea, definimos

$$\langle \mathbf{F} \rangle = \frac{1}{N} \sum_1^2 \mathbf{F}_i n_i \quad (V.24)$$

como la fuerza promedio sobre cualquier partícula masiva; en donde

$$N = \sum_{i=0}^3 n_i \quad (IV.25)$$

Así:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F} \rangle = \frac{1}{N} \left[n_1 \gamma_1 \mathbf{u}_1 + n_2 \gamma_2 \mathbf{u}_2 - (n_1 \gamma_1 + n_2 \gamma_2) \left(\mathbf{V}_0 + \frac{\mathbf{q}_0}{p_0} \right) \right. \\ \left. + \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(n_1 \gamma_1 \frac{\Omega_{10}^{(1,2)}}{\Omega_{10}^{(1,1)}} + n_2 \gamma_2 \frac{\Omega_{20}^{(1,2)}}{\Omega_{20}^{(1,1)}} \right) \right] \quad (V.26) \end{aligned}$$

En esta expresión la fuerza promedio esta en función de cualquier potencial central a través de las integrales de colisión $\Omega_{ij}^{(lr)}$; al sustituir las integrales de colisión por el potencial de esfera dura y hacer los cocientes de (V.24), la fuerza se convierte ahora en:

$$\langle \mathbf{F} \rangle = \frac{1}{N} \left[n_1 \gamma_1 \mathbf{u}_1 + n_2 \gamma_2 \mathbf{u}_2 + (n_1 \gamma_1 + n_2 \gamma_2) \left(\frac{\mathbf{q}_0}{5p_0} - \mathbf{V}_0 \right) \right] \quad (V.27)$$

De aquí podemos identificar un coeficiente de arrastre promedio que llamaremos $\langle \gamma \rangle$ y que tiene la forma:

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{N} (n_1 \gamma_1 + n_2 \gamma_2) \quad (V.28)$$

y entonces la fuerza promedio se puede expresar como :

$$\langle \mathbf{F} \rangle = \langle \gamma \rangle \left[\frac{\mathbf{q}_0}{5p_0} - \mathbf{V}_0 \right] + \frac{1}{N} \left(n_1 \gamma_1 \mathbf{u}_1 + n_2 \gamma_2 \mathbf{u}_2 \right) \quad (V.29)$$

Si en lugar de tener dos especies masivas, consideramos r de ellas, diluidas de forma tal que tampoco interactuen entre sí, podemos hacer el tratamiento a cada una de las especies masivas, tomando el término de colisiones que toma en cuenta las interacciones entre partículas masivas y ligeras únicamente, en ese caso sobre cada partícula pesada actúa una fuerza similar a (IV.20) con $i = 1, 2, 3, \dots, r$, y al tomar el promedio de la fuerza definida por (V.24) nos queda como:

$$\langle \mathbf{F} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^r n_i \gamma_i \left[\mathbf{u}_i - \mathbf{V}_0 + \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{i0}^{(1,2)}}{\Omega_{i0}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) \right] \quad (V.30)$$

$$\mathbf{V}_0 = \mathbf{v}_0 - \mathbf{U}$$

ahora la velocidad hidrodinámica del sistema es:

$$\mathbf{U} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=0}^r \rho_i \mathbf{v}_i, \quad (V.31)$$

y la densidad de masa del sistema es

$$\rho = \sum_{i=0}^r \rho_i, \quad (V.32)$$

que también la podemos expresar en términos de un coeficiente de arrastre promedio $\langle \gamma \rangle$ como:

$$\langle \mathbf{F} \rangle = -\langle \gamma \rangle \left(\frac{\mathbf{q}_0}{p_0} + \mathbf{V}_0 \right) + \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^r n_i \gamma_i \left[\mathbf{u}_i + \frac{\Omega_{i0}^{(1,2)}}{\Omega_{i0}^{(1,1)}} \right] \quad (V.33)$$

donde γ es ahora:

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^r n_i \gamma_i \quad (V.34)$$

Aunque rigurosamente es correcto caracterizar a la distribución de un aerosol de una manera discreta, llega el momento que esta forma ya no es manejable, debido a que el número de partículas es muy grande, aún si se considera un sistema muy diluido, por ejemplo una mezcla de ácido sulfúrico/agua en equilibrio a treinta por ciento de humedad relativa de diámetro de 0.01 micras, consiste de aproximadamente de 10^4 moléculas de ácido sulfúrico; por eso es muy común en ciencia de aerosoles que cuando se tiene un número relativamente pequeño de de partículas en el aire, digamos de alrededor de 100, el sistema de aerosol se trate como si la variación fuera continúa en lugar de tener un sistema discreto, en este caso el índice discreto k , se reemplaza por el diámetro de la partícula D_p y la concentración N_k por una función de distribución que depende del diámetro, es decir: $n(D_p)$, que se definen como sigue:

$n(D_p)dD_p =$ número de partículas por cm^3 de aire que tienen diámetros en el intervalo de D_p a $D_p + dD_p$.

El número total de partículas por cm^3 de todos los tamaños es:

$$N = \int_0^{\infty} n(D_p)dD_p \quad (V.35)$$

Desde el punto de vista de la teoría de la probabilidad, $n(D_p)$ es la función densidad de probabilidad para los tamaños de las partículas. Es interesante conocer tanto las distribuciones de área superficial como el volumen respecto de los tamaños de las partículas; para ésto se considera que todas las partículas son de forma esférica; definimos entonces la distribución de superficie como:

$$n_s(D_p) = \pi^2 n(D_p) \quad (V.36)$$

y la función de distribución de volumen como:

$$n_V(D_p) = \frac{\pi}{6} D_p^3 n(D_p) \quad (V.37)$$

La superficie y el volumen total de las partículas por cm^3 son:

$$S = \pi \int_0^{\infty} D_p^2 n(D_p) dD_p = \int_0^{\infty} n_s(D_p) dD_p \quad (V.38)$$

$$V = \frac{\pi}{6} \int_0^{\infty} D_p^3 n(D_p) dD_p = \int_0^{\infty} n_V(D_p) dD_p \quad (V.39)$$

Con las definiciones (V.35)- (V.39), podemos generalizar la fuerza promedio sobre las partículas Brownianas, que toma la forma:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F} \rangle = & -\langle \gamma \rangle \left(\mathbf{V}_0 + \frac{\mathbf{q}_0}{p_0} \right) + \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \gamma(D_p) n_p(D_p) \frac{\Omega^{(1,2)}(D_p)}{\Omega^{(1,1)}(D_p)} dD_p \\ & + \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \gamma(D_p) n_p(D_p) \mathbf{u}(D_p) dD_p \end{aligned} \quad (V.40)$$

donde el coeficiente de arrastre promedio se escribe ahora:

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \gamma(D_p) n_p dD_p \quad (V.41)$$

Para las densidades de tamaños de las partículas de aerosol existen diferentes formas o modelos, uno de los mas sencillos es la distribución normal, pero además existen datos experimentales para éstas.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

Uno de los resultados principales de este trabajo es el haber obtenido la fuerza promedio que se ejerce sobre las partículas Brownianas cuando tenemos un flujo de calor, esta fuerza depende directamente de la forma constitutiva que tenga el flujo de calor; el que resulta de sustituir para la función de distribución de las partículas ligeras, la solución a la ecuación de Boltzmann por el método de Grad. Método en el que consideran a los flujos como variables relevantes; en particular cuando está expresado por la Ley de Fourier nuestro resultado se reduce al que Fenández de la Mora y Mercer obtuvieron en 1982 al sustituir la función de distribución "a la Chapman-Enskog".

Por otro lado, la fuerza térmica que se obtuvo en el Capítulo III se puede expresar en términos de los coeficientes de transporte generalizados obtenidos en el Capítulo I tomando el límite en la frecuencia cuando $\omega \rightarrow 0$.

Además, otra de las consecuencias de sustituir la función de distribución "a la Grad" es el hecho de que en la ecuación de Fokker-Planck, que es la ecuación aproximada para las partículas pesadas, la fuerza de arrastre sobre las partículas está en términos de la velocidad de difusión, esto es debido a la no uniformidad del medio en el que se mueve la partícula Browniana.

Ésta teoría es válida cuando la trayectoria libre media del gas ligero sea mucho mayor que las dimensiones de la partícula Browniana. Pues cuando sucede el inverso, es decir cuando la trayectoria libre media del fluido es mas pequeña que el radio de las partículas

masivas, en este caso se deben tomar en cuenta las condiciones a la frontera de la partícula Browniana.

Una vez obtenida la fuerza promedio sobre partículas Brownianas de un sólo tamaño, con el mismo modelo y bajo las mismas consideraciones, se obtiene la fuerza para cuando tenemos un sistema con partículas Brownianas de distintos tamaños, donde la fuerza se expresa en términos de un coeficiente de arrastre promedio, que depende de los radios de las partículas Brownianas del sistema. Una forma más general es cuando en lugar de tener una distribución discreta de tamaños de partículas sumergidas en el fluido (gas ligero), se tiene una distribución continua, a este respecto existen diversos modelos, y el de la distribución normal es la más sencilla, así como también existen modelos a partir de datos experimentales.

APÉNDICE A

El coeficiente \mathbf{b} se puede separar en dos partes como:

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{u}_1 \cdot \underline{B} + \dots \quad (\text{A.1})$$

En donde

$$\mathbf{b}_1 = \delta^2 \int d^3 g_{10} g_{10} \mathbf{g}_{10} Q_1(g_{10}) f_0(-\mathbf{g}_{10}) \quad (\text{A.2})$$

y

$$Q_1(g_{10}) = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sigma(\theta, g_{10}) (1 - \text{Cos}\theta) \text{Sen}\theta \quad (\text{A.3})$$

$$Q_2(g_{10}) = 2\pi \int_0^\pi d\theta \frac{1}{2} \sigma(\theta, g_{10}) \text{Sen}^2\theta \text{Sen}\theta \quad (\text{A.4})$$

$$\underline{B} = \delta^2 \int d^3 g_{10} g_{10} \mathbf{g}_{10} Q_1(g_{10}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{g}_{10}} f_0(-\mathbf{g}_{10}) \quad (\text{A.5})$$

La función de distribución para calcular los coeficientes \mathbf{b} y $\underline{\pi}$ de la ecuación (III.2.30) es:

$$f_0 = n_0 \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\xi_0^2} \left[1 + \frac{m_0}{k_B T} \mathbf{V}_0 \cdot \mathbf{C}_0 + \frac{m_0}{2k_B T} P_0^{\circ} : (\mathbf{C}_0 \mathbf{C}_0)^{\circ} + \right. \\ \left. + \frac{2m_0}{5k_B T p_0} \left(\frac{m_0}{2k_B T} C_0^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{C}_0 \right] \quad (\text{A.6})$$

y su derivada es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0(\mathbf{C}_0)}{\partial \mathbf{g}_{10}} = f_0 \left[-\frac{m_0}{k_B T} \mathbf{V}_0 + \frac{m_0}{2pK_B T} \underline{P}_0^\circ : \mathbf{C}_0 + \right. \\ \left. + \frac{2m_0}{5p_0 K_B T} \left(\frac{m_0 C_0^2}{2K_B T} - \frac{5}{2} \right) \mathbf{q}_0 + \frac{2m_0^2}{5k_B^2 T^2} \mathbf{C}_0 (\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{C}_0) \right] + 2\mathbf{C}_0 f_0 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$\underline{B}_1 = 2\delta_1^2 n_0 \left(\frac{m_0}{k_B T} \right)^{5/2} \int d^3 g_{10} g_{10} \mathbf{g}_{10} \mathbf{g}_{10} Q_{10}(g_{10}) e^{-C_0^2} \quad (\text{A.8})$$

Debido a la simetría que presenta la velocidad relativa en todo el espacio, la única parte que contribuye a la integral es la diagonal, de modo que ahora \underline{B} queda:

$$\underline{B} = 8\delta^2 \frac{n_0}{\pi^{3/2}} \left(\frac{2k_B T}{m_0} \right) \underline{I} \int dg_{10}^5 Q_{10}^{(1)}(g_{10}) \exp(-C_0^2) \quad (\text{A.9})$$

\underline{B} es un tensor unitario de orden dos.

En términos de las integrales de colisión $\Omega_{ij}^{(l,r)}$, dadas por:

$$\Omega_{ij}^{(l,r)} = \left(\frac{k_B T}{2\pi m_{ij}} \right)^{1/2} \int_0^\infty \exp(-g^2) g^{2r+3} Q_{ij}^{(l)} dg \quad (\text{A.10})$$

con lo que el coeficiente \underline{B} nos queda :

$$\underline{B}_1 = \frac{16}{3} \delta^2 n_0 \left(\frac{m_{10}}{m_0} \right)^{1/2} \Omega_{10}^{(1,1)} \underline{I} \quad (\text{A.11})$$

$$\underline{\pi} = \delta^4 \int d\mathbf{g}_{10} g_{10} \left[(g_{10}^2 \underline{I} - 3\mathbf{g}_{10} \mathbf{g}_{10}) Q_{10}^1(g_{10}) + 2\mathbf{g}_{10} \mathbf{g}_{10} Q_{10}^1(g_{10}) \right] f_0(-\mathbf{g}_{10}) \quad (\text{A.12})$$

por simetría nos queda :

$$\underline{\pi} = \delta^4 \int d^3 g_{10} g_{10} \mathbf{g}_{10} \mathbf{g}_{10} Q_{10}^{(1)}(g_{10}) f(-\mathbf{g}_{10}) \quad (\text{A.13})$$

Nuevamente, debido a la simetría de las velocidades, la única parte que contribuye a la integral es la parte de la diagonal del tensor $\mathbf{g}_{10} \mathbf{g}_{10}$, por lo que el coeficiente $\underline{\pi}$ queda:

$$\underline{\pi} = \frac{32}{3} \delta_4 n_0 \frac{k_B T}{m_0} \left(\frac{m_{10}}{m_0} \right)^{1/2} \underline{I} \Omega_{10}^{(1,1)} \quad (\text{A.14})$$

$$\underline{\pi} = 2 \frac{k_B T}{m_1} \gamma \underline{I} \quad (\text{A.14})$$

$$\mathbf{b}_1 = \delta^2 \int d^3 g_{10} g_{10} \mathbf{g}_{10} Q_1(g_{10}) f_0(-\mathbf{g}_{10}) \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{b} = \delta^2 \int d^3 g_{10} g_{10} \mathbf{g}_{10} Q_1(g_{10}) n_0 \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-C_0^2} \left[\frac{m_0}{k_B T} \mathbf{V}_0 \cdot \mathbf{C}_0 + \right. \\ \left. + \frac{2m_0}{5k_B T p_0} \left(\frac{m_0 C_0^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) \mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{C}_0 \right] \quad (\text{A.16}) \end{aligned}$$

$$\mathbf{b}_1 = -\frac{8}{3} \delta^2 n_0 \underline{I} \left[\left(\frac{2k_B T}{\pi m_0} \right)^{1/2} \mathbf{V}_0 \int dg_{10} g_{10}^5 e^{g_{10}^2} + \frac{2}{5} \mathbf{q}_0 \int dg_{10} \left(g_{10}^7 - \frac{5}{2} g_{10}^5 \right) e^{g_{10}^2} \right] \quad (\text{A.17})$$

Identificando las integrales de colisión tenemos:

$$\mathbf{b}_1 = -\frac{16}{3} \delta_1^2 n_0 \left(\frac{m_{10}}{m_0} \right)^{1/2} \left[\mathbf{V}_0 \Omega_{10}^{(1,1)} + \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\Omega_{10}^{(1,2)} - \frac{5}{2} \right) \right] \quad (\text{A.18})$$

$$\mathbf{b}_1 = -\gamma \left[\mathbf{V}_0 + \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{10}^{(1,2)}}{\Omega_{10}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) \right] \quad (\text{A.19})$$

donden γ está dada por:

$$\gamma = \frac{16}{3} n_0 \delta^2 \left(\frac{m_{10}}{m_0} \right)^{1/2} \Omega_{10}^{(1,1)} \quad (\text{A.20})$$

entonces:

$$\mathbf{b} = \gamma \left[\mathbf{u}_1 - \mathbf{V}_0 - \frac{2\mathbf{q}_0}{5p_0} \left(\frac{\Omega_{10}^{(1,2)}}{\Omega_{10}^{(1,1)}} - \frac{5}{2} \right) \right] \quad (\text{A.21})$$

y

$$\underline{\pi} = 2 \frac{k_B T}{m_1} \gamma \underline{I} \quad (\text{A.22})$$

A P É N D I C E B

Los coeficientes A_{ij} en términos de las integrales de colisión $\Omega_{ij}^{(l,r)}$, y en particular cuando el potencial de interacción es el de esfera dura, son:

$$A_{11} = -\frac{16}{3}n_0\mu_0\rho\Omega_{10}^{(1,1)} = -\frac{16}{3}n_0\rho\left(\frac{\pi k_B T \mu_0}{2m_1}\right)^{1/2} \sigma_{10}^2$$

$$A_{12} = \frac{32\rho_0 n_1}{15p_0} \mu_1^2 \left(\frac{5}{2} \Omega_{10}^{(1,1)} - \Omega_{10}^{(1,2)} \right) = -\frac{32}{15} m_1 \mu_1 \left(\frac{\pi m_{10}}{8k_B T} \right)^{1/2} \sigma_{10}^2$$

$$A_{13} = \frac{32\rho_0 n_1}{15p_1} \left(\frac{m_1}{m_0} \right)^{1/2} \mu_0^{3/2} \mu_1^{1/2} \left(\frac{5}{2} \Omega_{10}^{(1,1)} - \Omega_{10}^{(1,2)} \right) = \frac{32}{15} \frac{n_1 \rho_0}{k_B T} \left(\frac{\pi k_B T \mu_0}{8m_1} \right)^{1/2} \sigma_{10}^2$$

$$A_{21} = \frac{16}{3} p_0 n_1 \mu_1^2 \frac{\rho}{\rho_1} \left(\frac{5}{2} \Omega_{10}^{(1,1)} - \Omega_{10}^{(1,2)} \right) = -\frac{16}{3} \frac{p_0 \mu_1}{m_1} \rho \left(\frac{\pi k_B T \mu_1}{8m_0} \right)^{1/2} \sigma_{10}^2$$

$$A_{22} = -\frac{32}{15} n_1 \mu_1 \left(\frac{5}{4} (6\mu_0^2 + 5\mu_1^2) \Omega_{10}^{(1,1)} - 5\mu_1^2 \Omega_{10}^{(1,2)} + \mu_1^2 \Omega_{10}^{(1,3)} + 2\mu_0 \mu_1 \Omega_{10}^{(2,2)} \right)$$

$$= -\frac{32}{15} n_1 \mu_1 \left(\frac{15}{2} \mu_0^2 \frac{13}{4} \mu_1^2 + 4\mu_0 \mu_1 \right) \left(\frac{k_B T}{2\pi m_{10}} \right)^{1/2} \pi \sigma_{10}^2$$

$$A_{23} = \frac{n_0 m_1}{n_1 m_0} A_{32} = \frac{72}{5} \mu_0 \mu_1^2 n_0 \left(\frac{k_B T}{2\pi m_{10}} \right)^{1/2} \pi \sigma_{10}^2$$

$$A_{31} = -\frac{16}{3} p_1 n_0 \mu_0^2 \frac{\rho}{\rho_1} \left(\frac{5}{2} \Omega_{10}^{(1,1)} - \Omega_{10}^{(1,2)} \right) = \frac{16}{3} \frac{\rho}{\rho_1} p_1 \mu_0^2 n_0 \left(\frac{\pi k_B T}{8m_{10}} \right)^{1/2} \sigma_{10}^2$$

$$A_{32} = -\frac{32}{15} \frac{p_1 n_0}{p_0} \left(\frac{m_0}{m_1} \right)^{1/2} \mu_0^{3/2} \mu_1^{3/2} \left(\frac{55}{4} \Omega_{10}^{(1,1)} - 5\mu_1^2 \Omega_{10}^{(1,2)} + \Omega_{10}^{(1,3)} - 2\Omega_{10}^{(2,2)} \right)$$

$$= \frac{72}{5} \mu_1 n_1 \mu_0^2 \left(\frac{k_B T}{2\pi m_{10}} \right)^{1/2} \pi \sigma_{10}^2$$

$$A_{33} = A_{32}$$

$$A_{41} = -\frac{64}{15} n_1 \mu_1 \left(5\Omega_{10}^{(1,1)} - \frac{3}{2} \mu_1 \Omega_{10}^{(2,2)} \right) = -\frac{64}{15} \mu_1 n_1 (5\mu_0 + 3\mu_1) \left(\frac{k_B T}{2\pi m_{10}} \right)^{1/2} \pi \sigma_{10}^2$$

$$A_{42} = \frac{64}{15} n_0 \mu_1 \mu_0 \left(5\Omega_{10}^{(1,1)} - \frac{3}{2} \Omega_{10}^{(2,2)} \right) = \frac{64}{15} \mu_1 \mu_0 n_0 \left(\frac{k_B T}{2\pi m_{10}} \right)^{1/2} 2\pi \sigma_{10}^2$$

$$A_{51} = \frac{64}{15} n_1 \mu_1 \mu_0 \left(5\Omega_{10}^{(1,1)} - \frac{3}{2} \Omega_{10}^{(2,2)} \right) = \frac{64}{15} \mu_0 \mu_1 n_1 \left(\frac{k_B T}{2\pi m_{10}} \right)^{1/2} 2\pi \sigma_{10}^2$$

$$A_{52} = -\frac{64}{15} n_0 \mu_0 \left(5\Omega_{10}^{(1,1)} + \Omega_{10}^{(2,2)} \right) = -\frac{64}{15} \mu_0 n_0 (5\mu_1 + 3\mu_0) \left(\frac{k_B T \mu_1}{2\pi m_{10}} \right)^{1/2} \pi \sigma_{10}^2$$

Los coeficientes de transporte en equilibrio son:

$$\lambda_0^0 = \frac{75}{32} \frac{k_B p_0}{\rho_0 \Omega_{00}^{(2,2)}} = \frac{75}{64} \frac{k_B}{\sigma_0^2} \left(\frac{k_B T}{\pi m_0} \right)^{1/2}$$

$$\lambda_1^0 = \frac{75}{32} \frac{k_B p_1}{\rho_1 \Omega_{11}^{(2,2)}} = \frac{75}{64} \frac{k_B}{\sigma_1^2} \left(\frac{k_B T}{\pi m_1} \right)^{1/2}$$

$$\eta_0^0 = \frac{5}{8} \frac{k_B T}{\Omega_{00}^{(2,2)}} = \frac{5}{16\sigma_0^2} \left(\frac{m_0 k_B T}{\pi} \right)^{1/2}$$

$$\eta_1^0 = \frac{5}{8} \frac{k_B T}{\Omega_{11}^{(2,2)}} = \frac{5}{16\sigma_1^2} \left(\frac{m_1 k_B T}{\pi} \right)^{1/2}$$

donde :

$$\mu_i = \frac{m_i}{(m_i + m_j)}$$

$$\sigma_{10}^2 = \frac{1}{2} (\sigma_0^2 + \sigma_1^2)$$

$$\frac{1}{m_{10}} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_0}$$

REFERENCIAS

- [1] C. S. Wang Chang and G.E. Uhlenbeck. *Studies in Statistical Mechanics*, ed. by J. Boer and G.E. Uhlenbeck Nort. Holand, Amsterdan (1970) Vol. V.
- [2] J. Fernández de la Mora and J.M. Mercer. Modified Fokker-Planck equation for the motion particles in a nonuniform gas. *Phys. Rev. A Vol.26 No.4* (1982) pp.2178-2186.
- [3] L. García-Colín S. *Termodinámica de Procesos Irreversibles*. Colección C.B.I. UAM. (1989)
- [4] L. García-Colín S. *Teoría Cinética de Gases*, Colección C.B.I. UAM. (1990)
- [5] R. M. Velasco and L. García-Colín S. Generalized Hidrodinamics in Gases. *J. Nonequilib. Thermodyn. Vol.20* (1995), pp.1-18.
- [6] R. M. Velasco and L. García-Colín S. Kinetic approach to generalized hidrodinamics. *Phys. Rev. Vol. 44, No.8* pp.4961-4969.
- [7] R. M. Velasco. Generalized Onsager's Theory for a dilute binary mixture. *Rev. Mexicana de Física 39 No.3* (1993), pp.352-365.
- [8] H. Grad. Note on N -Dimensional Hermite Polynomials. *Comm. Pure and Appl. Math. 2*, p. 235 (1949).
- [9] H. Grad. On the Kinetic Theory of Rarified Gases. *Comm. Pure and Appl. Math. 2*, 331 (1949)
- [10] L. E. Reichl. *A Modern Course in Statistical Physics*, University of Texas. Austin (1984).
- [11] J. H. Ferziger and H. G. Kaper, *Mathematical Theory of Transport Proceses in Gases*. North Holland, Amsterdan (1972).

- [12] S. Chapman and T.G. Cowling. *The Mathematical Theory of Nonequilibrium gases*. Cambridge Mathematical Library, (1970).
- [13] W. Sung and G. Stell. Transport theory of binary mixture with one trace component of disparate mass. *J. Chem. Phys.* Vol.77, No.9, (1982), pp.4636-4649 .
- [14] J. López-Lemus and R. M. Velasco. Generalized transport coefficients for a disparate mass binary mixture. *Physica A* 235 (1997) pp. 539-554
- [15] S. Beresnev and V. Chernyak. Thermophoresis of a spherical particle in a rarified gas: Numerical analysis based on the model kinetic equations. *Phys. Fluids* 7(7) (1995) p.1743-1755.
- [16] T. Soga. A kinetic analysis of the thermal force on a spherical particle of high thermal conductivity in a monoatomic gas. *Phys. Fluids* 29(4) (1986) pp.976-985.
- [17] K. Yamamoto and Y. Ishihara. Thermophoresis of a spherical particle in rarified of a transition regime. *Phy. Fluids* 31(12) (1988) pp.3618-3624.
- [18] C. W. Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Science*, 2a ed. Springer-Verlang.
- [19] S. Golden. *Elements of the Theory of gases*, Addison-Wesley, (1974).
- [20] V. P. Shidlovskiy. *Introduction to Dynamics of Rarified Gases*, American Elsevier, (1967).
- [21] J. O. Hirschfelder , C. F. Curtis, R. Byron Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley, N. Y. (1967).
- [22] J. R. Brock. On the theory of thermal forces acting on aerosol particles. *Journal of Colloid Sci.* 17 (1962), pp.768-780.
- [23] S. P. Bakanov, B. V. Deryagin and V. I. Roldugin. Thermophoresis in gases. *Sov. Phys. Usp.* 22 10, (1979) pp.813-825.
- [24] R. K. Wangnes. *Introductory Topics in Theoretical Physics*. John Wiley, (1963).
- [25] S. Jacobsen and J.R. Brock. The thermal force on spherical Sodium Chloride Aerosols. *Journal Colloid Sci.* 20, (1965) pp.544-554. .

- [26] B.V. Derjaguin and Y. Yalamov. Theory of Thermophoresis of large aerosol particles. *Journal of Colloid Sci.* **20** (1965) pp.555-570.
- [27] N. T. Tong. Experiment on Photophoresis and Thermophoresis. *J. Colloid and Interf. Sci. Vol.51 No.1* (1965), pp.143-151.
- [28] B. V. Derjaguin, A.I. Storozhilova and Y. I. Rabinovich. Experimental verification of the theory of Thermophoresis of aerosol particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, **21** (1966), pp.35-58.
- [29] M. N. Kogan, V.S. Galkin and O. G. Fridlender. Stresses produced in gases by temperature and concentration inhomogeneities. New types of free convection. *Sov. Phys. Usp. Vol.19 No.5* (1976), pp. 420-428.
- [30] T. Kanki and S. Iuchi. Accurate Measurements of the thermal and Diffusion Forces on Spherical Particle, in *Rarified Gas Dynamics* ed. by Hakuro Oguchi.(1986) pp.865-872.
- [31] S. P. Bakanov and V. I. Roldugin. On two Methods in Large Aerosol Particle Thermophoresis Theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, *Vol.72, No.3* (1979), pp.428-441.
- [32] S. Beresnev and V. Chernyak. Thermophoresis of a spherical aerosol particle at arbitrary Knudsen numbers. *Sov. Phys. Dokl. Vol.30 No.12* (1985), pp.1055-10557.