

ADRIANA VARGAS

**ESPALHAMENTO DE LUZ EM UMA MISTURA BINÁRIA
DE GASES MONOATÔMICOS E POLIATÔMICOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

CURITIBA
1995

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
CURSO DE PÓS -GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DA SRA. ADRIANA VARGAS

TÍTULO DA TESE: "ESPALHAMENTO DE LUZ EM MISTURA BINÁRIA DE GASES
MONOATÔMICOS E POLIATÔMICOS"

Em sessão pública de Defesa de Tese, iniciada às dez horas, nesta data, após um Seminário sobre o assunto da Tese e arguição pela Banca, esta decidiu atribuir Conceito A.

Curitiba, 28 de abril de 1995.

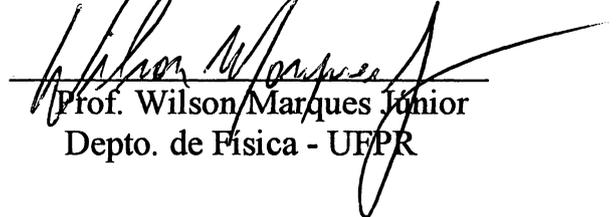
Banca Examinadora:



Prof. Gilberto Medeiros Kremer
Presidente/Orientador - UFPR



Prof. I-Shih Liu
Inst. de Matemática - UFRJ



Prof. Wilson Marques Júnior
Depto. de Física - UFPR

AGRADECIMENTOS

*Ao meu orientador Professor Gilberto Medeiros Kremer pela dedicação e competência com a qual verdadeiramente **orienta** a mim e a todos os seus discípulos.*

À Professora Suzana Reinecke pela amizade, pelos conselhos e pela clareza e objetividade de sua ajuda na parte computacional.

Ao Professor Wilson Marques Jr. pelo precioso auxílio.

Aos amigos pelo carinho, compreensão e companheirismo.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Ao meu marido por tudo isso e muito mais.

Dedico este trabalho aos dois Gilbertos que foram incansáveis me incentivando a cada conquista e me apoiando nos momentos difíceis para que eu pudesse prosseguir e também ao Rafael que é a razão de todos os meus esforços.

RESUMO

A distribuição espectral da luz espalhada por flutuações térmicas microscópicas próximas do equilíbrio é calculada para uma mistura binária de gases monoatômicos e poliatômicos a partir de um modelo hidrodinâmico estendido. Neste modelo, as equações hidrodinâmicas linearizadas da teoria termodinâmica irreversível são suplementadas com uma equação de relaxação para a pressão dinâmica do gás poliatômico. As moléculas do gás monoatômico são consideradas como esferas perfeitamente rígidas, elásticas e lisas, enquanto que as moléculas do gás poliatômico como esferas perfeitamente rígidas, elásticas e rugosas. Os resultados mostram que a equação de relaxação exerce grande influência nas misturas em que a massa da partícula monoatômica é menor que a massa da molécula poliatômica, quando a concentração do gás poliatômico é muito maior que a do gás monoatômico. Como uma aplicação são analisados os espectros da luz espalhada para misturas de $He - CH_4$, $Xe - CH_4$ e $Ne - CD_4$.

ABSTRACT

The spectral distribution of light scattered by microscopic thermal fluctuations about equilibrium is calculated for a binary mixture of monoatomic and polyatomic gases. The linearized hydrodynamic equations of irreversible thermodynamic theory of mixtures are supplemented with a relaxation equation for the dynamic pressure of the polyatomic gas. The molecules of the monoatomic gas are characterized by perfectly smooth, elastic and rigid spheres, while the molecules of the polyatomic gas by perfectly rough, elastic and rigid spheres. The results show that the relaxation equation has great influence for mixtures in which the mass of the monoatomic particle is lighter than the mass of the polyatomic molecule providing that the concentration of the polyatomic gas is greater than the monoatomic one. As an application the spectra of light scattered from mixtures of $He - CH_4$, $Xe - CH_4$ and $Ne - CD_4$ are analysed.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO _____	pag. 01
Cap. 1 - TEORIA BÁSICA DO ESPALHAMENTO DE LUZ _____	pag. 05
1.1 - Teoria Eletromagnética do Espalhamento de Luz	pag. 05
1.2 - Flutuações e Funções de Correlação Temporal	pag. 13
1.3 - Densidade Espectral da Luz Espalhada	pag. 14
Cap. 2 - DERIVAÇÃO DAS EQUAÇÕES HIDRODINÂMICAS A PARTIR DA TEORIA CINÉTICA DOS GASES _____	pag. 16
2.1 - Dinâmica da Colisão binária	pag. 16
2.2 - Equações de Transporte	pag. 18
2.3 - A Teoria de 29 Campos	pag. 20
2.3.1 - Equações de Balanço para a Teoria de 29 Campos	pag. 22
2.3.1.1 - Balanço de densidade de massa parcial	pag. 22
2.3.1.2 - Balanço de velocidade parcial	pag. 22
2.3.1.3 - Balanço de tensor pressão parcial	pag. 22
2.3.1.4 - Balanço de fluxo de calor translacional parcial	pag. 23
2.3.1.5 - Balanço de fluxo de calor rotacional parcial	pag. 24
2.3.2 - Equações de Campo Linearizadas para a Teoria de 29 Campos	pag. 26
2.4 - A Teoria de 7 Campos	pag. 30
2.4.1 - Equações de Balanço para a Teoria de 7 Campos	pag. 30
2.4.1.1 - Balanço de densidade de massa	pag. 31
2.4.1.2 - Balanço de densidade de concentração	pag. 31

2.4.1.3 - Balanço de densidade de momento linear	pag. 31
2.4.1.4 - Balanço de densidade de energia	pag. 31
2.4.1.5 - Balanço de densidade de pressão dinâmica	pag. 31
2.4.2 - Determinação dos Termos Constitutivos	pag. 31
2.4.2.1 - Tensor pressão da mistura	pag. 31
2.4.2.2 - Fluxo de calor total da mistura	pag. 33
2.4.2.3 - Fluxo de difusão	pag. 37
Cap. 3 - FATOR DE ESTRUTURA DINÂMICO _____	pag. 38
3.1 - Flutuação da constante dielétrica	pag. 39
3.2 - Teoria Termodinâmica das Flutuações	pag. 40
3.3 - Equações de Campo Linearizadas	pag. 46
3.4 - Solução das Equações de Campo no Espaço de Fourier-Laplace	pag. 51
Cap. 4 - APLICAÇÕES E CONCLUSÕES _____	pag. 58
APÊNDICE _____	pag. 73
BIBLIOGRAFIA _____	pag. 74

LISTA DE FIGURAS

1.1 - Esquema do experimento de espalhamento de luz	pag. 07
1.2 - Geometria do espalhamento	pag. 10
1.3 - Definição do vetor \mathbf{q}	pag. 12
4.1 - Distribuição espectral da luz espalhada	pag. 60
4.2 - Frequências de relaxação em relação à fração molar do constituinte monoatômico para a mistura de $He - CH_4$	pag. 65
4.3 - Frequências de relaxação em relação à fração molar do constituinte monoatômico para a mistura de $Xe - CH_4$	pag. 66
4.4 - Frequências de relaxação em relação à fração molar do constituinte monoatômico para a mistura de $Ne - CD_4$	pag. 67
4.5 - Espectro da luz espalhada em uma mistura de $He - CH_4$ com parâmetros $x_{He} = 0.1$ e $y = 1.0$	pag. 68
4.6 - Espectro da luz espalhada em uma mistura de $He - CH_4$ com parâmetros $x_{He} = 0.1$ e $y = 0.5$	pag. 69
4.7 - Espectro da luz espalhada em uma mistura de $He - CH_4$ com parâmetros $x_{He} = 0.9$ e $y = 1.0$	pag. 70
4.8 - Espectro da luz espalhada em uma mistura de $Xe - CH_4$ com parâmetros $x_{Xe} = 0.9$ e $y = 1.0$	pag. 71
4.9 - Espectro da luz espalhada em uma mistura de $Ne - CD_4$ com parâmetros $x_{Ne} = 0.1$ e $y = 1.0$	pag. 72

INTRODUÇÃO

Lord Rayleigh em 1871 foi quem, pela primeira vez, tratou quantitativamente do espalhamento de luz por gases [1], sendo um dos precursores de uma série de trabalhos científicos que abordam este fenômeno.

Quando a luz incide em um gás, por exemplo, o campo elétrico da luz induz uma oscilação nos elétrons das moléculas provocando flutuações microscópicas no sistema. Nesta interação há uma troca de energia dos graus de liberdade translacional, rotacional e vibracional ou eletrônico das moléculas com os fótons. Desta forma, as moléculas atuam como fontes secundárias de luz, os fótons sofrem uma alteração na sua frequência, e o espectro da luz espalhada passa a mostrar uma frequência de ressonância correspondente a essas transições.

A partir das características da luz espalhada, é possível obter informações a respeito da estrutura e dinâmica molecular do meio que está espalhando, uma vez que a mudança de frequência e a intensidade da luz espalhada são determinadas pelo tamanho, forma e tipo de interações moleculares consideradas no sistema.

Este trabalho tem por objetivo calcular a distribuição espectral da luz espalhada por flutuações na densidade em uma mistura de gases mono e poliatômicos. As características da luz espalhada são referidas apenas aos graus de liberdade translacional e rotacional, devido à faixa de temperatura escolhida para a mistura que é em torno de 293 *K*.

A distribuição espectral da luz espalhada por flutuações térmicas espontâneas em uma mistura fluida binária foi calculada primeiramente por Mountain e Deutch [2] usando as equações hidrodinâmicas linearizadas da teoria termodinâmica irreversível de misturas [3]. Nesta teoria o estado macroscópico da mistura é caracterizado pelos seis campos escalares de densidade de massa, concentração, velocidade e temperatura e as leis de Navier-Stokes, Fourier e Fick são usadas como equações constitutivas para o tensor de pressão, fluxo de calor e fluxo de difusão, respectivamente. Mais tarde, Cohen et al. [4] aperfeiçoaram a teoria hidrodinâmica do espalhamento de luz corrigindo um erro no trabalho original de Mountain e Deutch, que haviam desprezado alguns termos na expressão aproximada para o espectro.

Medidas no espectro de Rayleigh-Brillouin da luz espalhada em uma mistura binária de hélio e xenônio foram realizadas por Letamendia et al. [5] para diversas densidades, concentrações e vetores de onda. Para frações molares de hélio maiores do que um valor crítico, os dados experimentais são descritos com grande precisão pela teoria termodinâmica usual, e o espalhamento de luz mostra-se um bom método para se obter o coeficiente de termo-difusão, visto que a forma do espectro nas misturas de hélio-xenônio é muito sensível à presença e magnitude dos efeitos de termo-difusão. Por outro lado, quando a fração molar de hélio não é muito pequena, são observados desvios sistemáticos entre os resultados experimentais e as previsões da teoria termodinâmica usual.

A fim de descrever estes desvios sistemáticos de comportamento da teoria hidrodinâmica usual em várias misturas de hélio-xenônio, Johnson [6] utilizou as equações linearizadas da teoria hidrodinâmicas com duas temperaturas para misturas de gases de massas diferentes derivadas por Goebel et al. [7]. Na teoria de *duas temperaturas*, as equações hidrodinâmicas linearizadas da teoria termodinâmica irreversível de misturas são suplementadas com uma equação de relaxação para diferença de temperatura. Não foi observada uma boa relação quantitativa entre as experiências e as previsões teóricas, uma vez que os resultados apresentados por Johnson aplicam-se para misturas de partículas Maxwellianas, para as quais os efeitos de termo-difusão são ausentes.

A influência dos efeitos de termo-difusão no espectro de espalhamento de Rayleigh-Brillouin para misturas binárias de gases monoatômicos fora do regime hidrodinâ-

mico usual foi pesquisada recentemente [8], usando equações hidrodinâmicas de dois fluidos [9] para partículas esféricas rígidas, partículas Maxwellianas e para partículas que interagem de acordo com o potencial de Lennard-Jones [6-12].

No caso de fluidos moleculares, é bem conhecido dos experimentos de espalhamentos de luz [11] o fato de que as equações hidrodinâmicas convencionais não descrevem corretamente o espectro de luz espalhada. Modificações das equações hidrodinâmicas [13-16] tem sido usualmente consideradas para levar em conta os processos internos de relaxação que ocorrem num fluido molecular. Num recente trabalho, [17] a distribuição de luz espalhada foi calculada para um gás poliatômico constituído de moléculas esféricas com energia rotacional utilizando uma teoria termodinâmica estendida, onde o estado macroscópico do gás é caracterizado pelos seis campos escalares de densidade, velocidade, temperatura e pressão dinâmica, que é a parte fora do equilíbrio do traço do tensor pressão. A derivação das equações hidrodinâmicas foi baseada nas equações de campo de um gás poliatômico de moléculas esféricas e rugosas [20].

Com o intuito de dar seqüência a todos estes trabalhos citados acima apresentamos o presente estudo sobre o " **ESPALHAMENTO DE LUZ EM UMA MISTURA BINÁRIA DE GASES MONOATÔMICOS E POLIATÔMICOS** ".

No primeiro capítulo deste trabalho apresentamos a teoria básica de espalhamento de luz, onde se considera um experimento idealizado constituído por um feixe de raio laser que, após passar por um polarizador, incide numa amostra de gás e depois se espalha. Partindo das equações do eletromagnetismo, aplicadas a este experimento, com os conceitos de flutuação e função de correlação temporal, obtemos uma expressão para o fator de estrutura dinâmico da mistura em função da flutuação da constante dielétrica.

O objetivo do segundo capítulo é derivar equações macroscópicas de campo para uma mistura binária de gases monoatômicos e poliatômicos a partir da Teoria Cinética dos Gases. Considerando-se na mistura binária o gás monoatômico como sendo constituído por partículas esféricas perfeitamente elásticas, rígidas e lisas e o gás poliatômico por moléculas esféricas perfeitamente elásticas, rígidas e rugosas. Desenvolve-se a Teoria de 29 campos para caracterizar a mistura, e obtem-se as equações de campo linearizadas para esta teoria.

Em seguida é feita a redução para uma teoria de 7 campos dados pela densidade de massa da mistura, concentração do componente monoatômico, velocidade da mistura, temperatura da mistura e pressão dinâmica do componente poliatômico, obtendo-se os termos constitutivos.

No terceiro capítulo é feito o entrelaçamento das relações obtidas nos dois primeiros capítulos. Obtemos inicialmente uma expressão para a constante dielétrica em função da pressão, temperatura e concentração do constituinte monoatômico que são as variáveis macroscópicas do sistema. Desenvolvemos a teoria termodinâmica das flutuações e obtemos os valores das funções de auto-correlação para um mesmo instante das variáveis macroscópicas citadas anteriormente. Aplicamos a hipótese de regressão de Onsager nas soluções das equações de campo linearizadas obtidas no espaço de Fourier-Laplace e obtemos a expressão final do fator de estrutura dinâmico.

Finalmente, no quarto capítulo aplicamos a teoria hidrodinâmica estendida de 7 campos, proposta neste trabalho, para as misturas binárias formadas por $He - CH_4$, $Xe - CH_4$ e $Ne - CD_4$ comparando os resultados obtidos com os da teoria hidrodinâmica usual (que utiliza apenas seis campos básicos), uma vez que, ainda não existem dados experimentais para misturas de gases monoatômicos e poliatômicos para efetuarmos esta comparação.

Capítulo 1

TEORIA BÁSICA DE ESPALHAMENTO DE LUZ

Quando a luz incide na matéria, o campo elétrico da luz induz uma oscilação polarizada nos elétrons das moléculas provocando flutuações microscópicas no sistema. As moléculas então servem de fonte secundária de luz e subseqüentemente irradiam (espalham) luz. A mudança de frequência, a distribuição angular, a polarização e a intensidade no espalhamento de luz são determinadas pelo tamanho, forma e interações moleculares no material espalhado. Assim, dadas as características da luz espalhada por um sistema é possível obter informações a respeito da estrutura e dinâmica molecular do meio que está espalhando, com o auxílio da *teoria eletrodinâmica* e da *mecânica estatística*.

1.1. Teoria Eletromagnética do Espalhamento de Luz:

Para um meio não condutor, onde a densidade volumétrica de carga ρ e a densidade de corrente \mathbf{J} são nulas, as equações de Maxwell, no sistema MKS, são dadas por [1]:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (1.1.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad (1.1.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0; \quad (1.1.4)$$

onde \mathbf{E} é o campo elétrico, \mathbf{H} é o campo magnético, \mathbf{D} é o deslocamento elétrico e \mathbf{B} a indução magnética.

Os vetores \mathbf{D} e \mathbf{H} estão relacionados a \mathbf{B} , \mathbf{E} , à polarização elétrica \mathbf{P} e à magnetização \mathbf{M} através de:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (1.1.5)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}; \quad (1.1.6)$$

nas quais ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

Como o meio a ser estudado é uma mistura de gases ideais ele pode ser tratado como sendo isotrópico e não magnético, então temos:

$$\mathbf{P} = \chi_e \mathbf{E}, \quad \mathbf{M} = 0; \quad (1.1.7)$$

logo:

$$\mathbf{D} = (\epsilon_0 + \chi_e) \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E}; \quad (1.1.8)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}, \quad (1.1.9)$$

nestas equações χ_e é a susceptibilidade elétrica e ϵ a constante dielétrica do meio.

No experimento idealizado, como mostrado na fig. 1.1, o feixe de um laser passa através de um polarizador para definir a polarização da luz incidente que atravessa a amostra do gás. Quando as moléculas desta amostra são sujeitas a esse campo elétrico suas cargas constituintes experimentam uma força e são conseqüentemente aceleradas emitindo radiação.

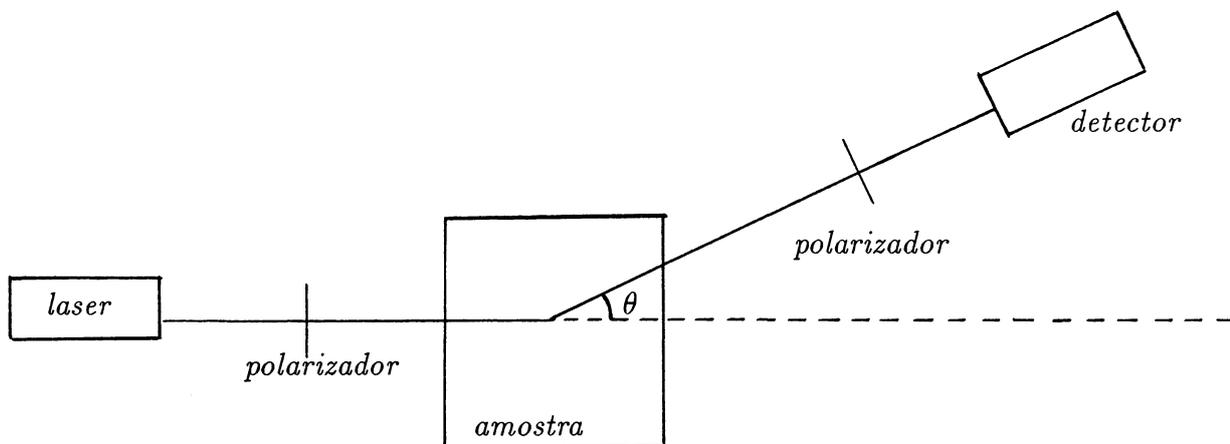


Figura 1.1 - Esquema do experimento de espalhamento de luz.

Para melhor entender este fenômeno podemos dividir esta amostra em muitas subregiões de igual volume. O campo elétrico espalhado total é a superposição dos campos elétricos irradiados por todas as cargas da amostra. Se a constante dielétrica (que depende da posição e orientação das moléculas) fosse idêntica em cada subregião, o campo elétrico espalhado de uma subregião para a outra seria idêntico em amplitude, mas sempre seria possível encontrar uma subregião irradiando um campo elétrico oposto por um fator de fase (pois, depende da posição relativa da subregião). Desse modo, os efeitos dos espalhamentos laterais seriam cancelados uns pelos outros restando apenas a luz irradiada diretamente para frente. Mas as moléculas estão em constante movimento de translação e rotação provocando, com isso, uma flutuação local na constante dielétrica acarretando uma diferenciação na amplitude da luz irradiada por cada subregião.

A constante dielétrica local de um gás não magnético, não condutor e não absorvente pode ser escrita como:

$$\epsilon = \bar{\epsilon} + \delta\epsilon; \quad (1.1.10)$$

onde $\bar{\epsilon}$ é o valor da constante dielétrica na ausência de campos externos e $\delta\epsilon$ é a flutuação da constante dielétrica.

Como resultado final a luz é irradiada com várias amplitudes em todas as direções. Vamos estudar apenas a parcela de luz irradiada na direção do ângulo de espalhamento θ definido na figura 1.1. A luz passa através de um outro polarizador e finalmente incide no detector.

Se os campos incidentes são dados por $\mathbf{E}^I, \mathbf{D}^I, \mathbf{B}^I, \mathbf{H}^I$ e os campos espalhados por $\mathbf{E}^S, \mathbf{D}^S, \mathbf{B}^S, \mathbf{H}^S$, os campos totais são dados por:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^I + \mathbf{E}^S, \quad (1.1.11)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^I + \mathbf{D}^S, \quad (1.1.12)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}^I + \mathbf{B}^S, \quad (1.1.13)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^I + \mathbf{H}^S. \quad (1.1.14)$$

Em geral o campo espalhado possui uma amplitude menor que a do campo incidente.

Substituindo (1.1.10) e (1.1.11) em (1.1.8) e (1.1.14) em (1.1.9) obtemos:

$$\mathbf{D} = \bar{\epsilon} (\mathbf{E}^I + \mathbf{E}^S) + \delta\epsilon \mathbf{E}^I, \quad (1.1.15)$$

$$\mathbf{B} = \mu_o (\mathbf{H}^I + \mathbf{H}^S). \quad (1.1.16)$$

Na equação (1.1.15) desconsideramos o termo $\delta\epsilon \mathbf{E}^S$ por ser de segunda ordem, uma vez que o campo \mathbf{E}^S tem origem na flutuação $\delta\epsilon$.

Comparando as equações (1.1.12) e (1.1.13) com as equações (1.1.15) e (1.1.16) obtemos as seguintes relações:

$$\mathbf{D}^I = \bar{\epsilon} \mathbf{E}^I, \quad (1.1.17)$$

$$\mathbf{D}^S = \bar{\epsilon} \mathbf{E}^S + \delta\epsilon \mathbf{E}^I, \quad (1.1.18)$$

$$\mathbf{B}^I = \mu_o \mathbf{H}^I, \quad (1.1.19)$$

$$\mathbf{B}^S = \mu_o \mathbf{H}^S. \quad (1.1.20)$$

Desde que os campos totais e os campos incidentes satisfaçam as equações de Maxwell, os campos espalhados também obedecem estas equações.

$$\nabla \times \mathbf{E}^S = -\frac{\partial \mathbf{B}^S}{\partial t}, \quad (1.1.21)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}^S = \frac{\partial \mathbf{D}^S}{\partial t}, \quad (1.1.22)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}^S = 0, \quad (1.1.23)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}^S = 0. \quad (1.1.24)$$

Substituindo o valor de (1.1.18) e (1.1.20) em (1.1.21) obtemos:

$$\mu_0 \bar{\epsilon} \frac{\partial \mathbf{H}^S}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{D}^S = \nabla \times (\delta \epsilon \mathbf{E}^I). \quad (1.1.25)$$

Aplicando o rotacional sobre (1.1.25) e utilizando a relação (1.1.22):

$$\mu_0 \bar{\epsilon} \frac{\partial^2 \mathbf{D}^S}{\partial t^2} + \nabla \times (\nabla \times \mathbf{D}^S) = \nabla \times (\nabla \times (\delta \epsilon \mathbf{E}^I)). \quad (1.1.26)$$

Utilizando a identidade $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$, a equação (1.1.26) e lembrando que $c = 1/\sqrt{\mu_0 \bar{\epsilon}}$, onde c é a velocidade da luz no vácuo, obtemos a seguinte equação de onda não homogênea:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}^S}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{D}^S = \nabla \times (\nabla \times (\delta \epsilon \mathbf{E}^I)). \quad (1.1.27)$$

Fazendo uso do Vetor de Hertz $\mathbf{\Pi}$, definido como $\mathbf{D}^S = \nabla \times \nabla \times \mathbf{\Pi}$, obtemos uma equação de onda com um termo de fonte simples $-(\delta \epsilon)(\mathbf{E}^I)$:

$$\nabla^2 \mathbf{\Pi} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{\Pi}}{\partial t^2} = -(\delta \epsilon)(\mathbf{E}^I). \quad (1.1.28)$$

A solução formal da equação (1.1.28) é:

$$\mathbf{\Pi}(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\delta \epsilon(\mathbf{r}, t') \mathbf{E}^I(\mathbf{r}, t')}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}. \quad (1.1.29)$$

onde \mathbf{R} e \mathbf{r} são definidos na figura 1.2. O campo total irradiado no detector é a superposição do campo irradiado por todos os volumes infinitesimais $d\mathbf{r}$. O detector está na posição \mathbf{R} em relação ao centro da amostra e t' é o tempo de retardamento:

$$t' = t - \frac{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|}{c}.$$

O tempo de duração de uma flutuação é pequeno, de tal forma que podemos substituir t' por t e escrever $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t') = \delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$. Mas para o campo elétrico isto não é possível, pois o período da luz visível é da ordem de:

$$T = \frac{\lambda}{c} = \frac{6 \times 10^{-7}}{3 \times 10^8} = 2 \times 10^{-15} \text{ s},$$

que é pequeno em comparação com $(t' - t)$, pois se $|\mathbf{R} - \mathbf{r}| \simeq 1 \text{ m}$ temos que $t - t' \approx 10^{-8} \text{ s}$.

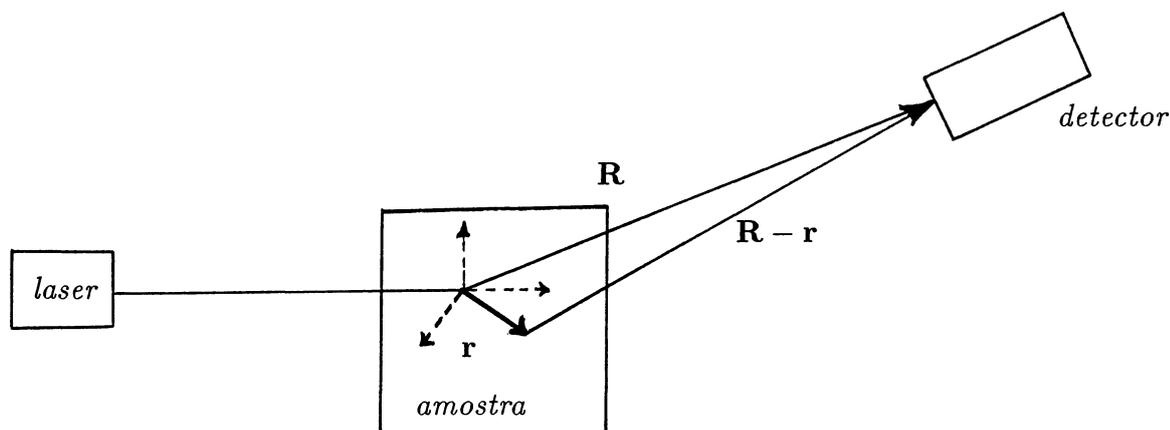


Figura 1.2 - Geometria do espalhamento.

Da equação (1.1.29) obtemos a componente i do vetor \mathbf{D}^S :

$$D_i^S(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{4\pi} \epsilon_{ijk} \epsilon_{klm} \int_V \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \frac{\partial^2}{\partial R_j \partial R_l} \left[\frac{E_m^I(\mathbf{r}, t')}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right] d\mathbf{r}. \quad (1.1.31)$$

Se o detector estiver a uma distância grande em relação ao volume que sofre espalhamento (aproximadamente 1 m), então $\mathbf{R} \gg \mathbf{r}$, desprezando-se os termos de ordem $1/R^2$ e considerando que

$$|\mathbf{R} - \mathbf{r}| \simeq R - \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}}{R},$$

temos :

$$D_i^S(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{4\pi c^2} \frac{1}{R} \left(\frac{R_i R_m}{R^2} - \delta_{im} \right) \int_V \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \frac{\partial^2 E_m^I(\mathbf{r}, t')}{\partial t'^2} d\mathbf{r}. \quad (1.1.32)$$

O campo elétrico é relacionado com o deslocamento elétrico através da expressão $D_i^S(\mathbf{R}, t) = \epsilon_0 E_i^S(\mathbf{R}, t)$, considerando que o detector se encontra fora da amostra

temos:

$$E_i^S(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{1}{R} \left(\frac{R_i R_m}{R^2} - \delta_{im} \right) \int_V \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \frac{\partial^2 E_m^I(\mathbf{r}, t')}{\partial t'^2} d\mathbf{r}. \quad (1.1.33)$$

Neste experimento a luz incidente é uma onda plana eletromagnética dada por:

$$\hat{\mathbf{E}}^I(\mathbf{r}, t) = \mathbf{n}^I \hat{E}_0 \exp i[\mathbf{k}^I \cdot \mathbf{r} - w^I t]; \quad (1.1.34)$$

onde $\hat{\mathbf{E}}^I(\mathbf{r}, t)$ é o campo elétrico complexo no ponto dado pelo vetor \mathbf{r} , no instante t , \mathbf{n}^I é o vetor unitário na direção do campo elétrico incidente, \hat{E}_0 é a amplitude complexa do campo, $\mathbf{k}^I = \left(\frac{w^I}{c} \right) \hat{\mathbf{k}}^I$ é o vetor de onda ou vetor de propagação, w^I é a frequência angular e $\hat{\mathbf{k}}^I$ é o versor especificando a direção de propagação da onda incidente.

Substituindo a equação (1.1.34) em (1.1.33) obtemos:

$$\hat{E}_i^S(\mathbf{R}, t) = -\frac{\hat{E}_0}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{(w^I)^2}{R} \left(\frac{R_i R_m}{R^2} - \delta_{im} \right) n_m^I e^{i(k^I R - w^I t)} \int_V \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (1.1.35)$$

A equação (1.1.35) pode ser expressa em termos de transformada de Fourier da flutuação da constante dielétrica $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$:

$$\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) = \int_V \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (1.1.36)$$

Introduzindo (1.1.36) em (1.1.35) temos:

$$\hat{E}_i^S(\mathbf{R}, t) = -\frac{\hat{E}_0}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{(w^I)^2}{R} \left(\frac{R_i R_m}{R^2} - \delta_{im} \right) n_m^I e^{i(k^I R - w^I t)} \delta\epsilon(\mathbf{q}, t). \quad (1.1.37)$$

onde \mathbf{q} é o vetor de espalhamento dado pela diferença entre os vetores de onda incidente \mathbf{k}^I e espalhado \mathbf{k}^S representado por:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}^I - \mathbf{k}^S$$

e definido pela geometria da figura 1.3. O vetor de onda \mathbf{k}^I é espalhado em todas as direções mas somente a luz espalhada na direção do vetor \mathbf{k}^S chega ao detector.

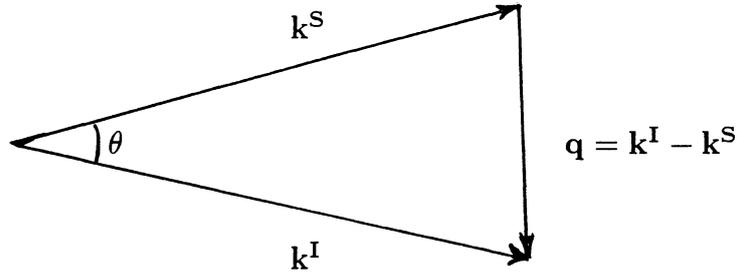


Figura 1.3 - Definição do vetor \mathbf{q} .

Através da figura 1.3 observamos que:

$$q^2 = (k^I)^2 + (k^S)^2 - 2k^I k^S \cos \theta. \quad (1.1.38)$$

Desde que, neste processo, a onda espalhada tenha essencialmente o mesmo comprimento de onda da onda incidente $\lambda^I \approx \lambda^S$:

$$|\mathbf{k}^I| = \frac{(2\pi)}{\lambda^I} \approx |\mathbf{k}^S|, \quad (1.1.39)$$

onde λ^I e λ^S são os comprimentos de onda no vácuo da luz incidente e espalhada respectivamente, temos:

$$q^2 = 2(k^I)^2(1 - \cos \theta), \quad (1.1.40)$$

mas $(1 - \cos \theta) = 2\text{sen}^2 \frac{\theta}{2}$, então encontramos que o módulo do vetor de espalhamento é dado por:

$$q = 2k^I \text{sen} \frac{\theta}{2}. \quad (1.1.41)$$

Essa é a condição de Bragg que fornece o módulo do vetor de espalhamento \mathbf{q} para um dado ângulo de espalhamento θ . O valor de q é mínimo (nulo) para $\theta = 0^\circ$, e, para $\theta = 180^\circ$ atinge o máximo $q = \frac{4\pi}{\lambda^I}$.

Da equação (1.1.37) obtemos o valor de $\hat{E}^S(\mathbf{R}, t)$ ao multiplicar escalarmente esta operação por \mathbf{n}^S , tal que $\mathbf{n}^S \cdot \mathbf{R} = 0$.

$$\hat{E}^S(\mathbf{R}, t) = \mathbf{n}^S \cdot \hat{\mathbf{E}}^S(\mathbf{R}, t) = \frac{\hat{E}_0}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{(w^I)^2}{R} (\mathbf{n}^I \cdot \mathbf{n}^S) e^{i(k^I R - w^I t)} \delta\epsilon(\mathbf{q}, t), \quad (1.1.42)$$

1.2. Flutuações e Funções de Correlação Temporal:

Vamos denominar por A uma propriedade do sistema. Em função dos movimentos moleculares que ocorrem no fluido e que alteram a posição e momento de todas as partículas do sistema, essa propriedade A flutua no tempo. A média sobre um conjunto de valores de $A(t)$ tomados num intervalo de tempo T é dada por:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(t) dt; \quad (1.2.1)$$

onde t_0 é o tempo inicial e T é o tempo sobre o qual a média é tomada.

A média torna-se significativa apenas quando o intervalo de tempo T é grande quando comparado com o período da flutuação. Se essa média independe do instante inicial $t_0 = 0$, então $A(t)$ pode ser chamada de propriedade estacionária e sua média expressa por:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt. \quad (1.2.2)$$

Estamos interessados apenas em quantidades flutuantes nas quais o seu valor médio já foi subtraído, ou seja:

$$a(t) = A(t) - \langle A \rangle. \quad (1.2.3)$$

Devido à flutuação, a propriedade A assume valores diferentes nos instantes t e $t + \tau$. Chama-se função de auto-correlação a medida da similariedade ou correlação entre $a(t)$ e $a(t + \tau)$ que é definida como:

$$\langle a(0)a(\tau) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T a(t) a(t + \tau) dt. \quad (1.2.4)$$

Quando $\tau = 0$, $a(t)$ e $a(t + \tau)$ são idênticos e a correlação é máxima. A medida que τ aumenta a correlação diminui até perder-se completamente quando τ torna-se grande comparado com o período da flutuação dessa propriedade.

Através da função correlação temporal podemos conhecer a densidade espectral $I_a(w)$ de uma propriedade, definida por:

$$I_a(w) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle a^*(0)a(t) \rangle e^{-iwt} dt; \quad (1.2.5)$$

onde a^* é o complexo conjugado de a .

A inversão de Fourier da equação (1.2.5) leva a expressão para a função de correlação temporal em termos de densidade espectral.

$$\langle a^*(0)a(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} I_a(w)e^{iwt} dw. \quad (1.2.6)$$

Assim $\langle a^*(0)a(t) \rangle$ e $I_a(w)$ são pares da transformadas de Fourier e a determinação de uma delas é argumento suficiente para a determinação da outra.

Analogamente, a correlação entre duas propriedades diferentes A e B são dadas pelas funções de correlação :

$$\langle a(z)b(0) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T a(t+z)b(t) dT. \quad (1.2.7)$$

$$\langle b(z)a(0) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T b(t+z)a(t) dT. \quad (1.2.8)$$

onde $b(t) = B(t) - \langle B \rangle$.

1.3. Densidade Espectral da Luz Espalhada:

A função de auto-correlação, entre os instantes 0 e t , do campo elétrico da luz espalhada é representada por $\langle E^S(\mathbf{R}, 0)E^S(\mathbf{R}, t) \rangle$. Então a densidade espectral da luz espalhada, segundo a equação (1.2.5), é:

$$I(\mathbf{q}, w^S, R) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle E^S(\mathbf{R}, 0)E^S(\mathbf{R}, t) \rangle e^{-iw^S t} dt, \quad (1.3.1)$$

mas:

$$E^S(\mathbf{R}, t) = Re\{\hat{E}^S(\mathbf{R}, t)\}, \quad (1.3.2)$$

Da equação (1.1.42):

$$E^S(\mathbf{R}, t) = Re\left\{ \frac{\hat{E}_0}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{(w^I)^2}{R} (\mathbf{n}^I \cdot \mathbf{n}^S) e^{i(k^I R - w^I t)} \delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \right\}, \quad (1.3.3)$$

então:

$$\langle E^S(\mathbf{R}, 0)E^S(\mathbf{R}, t) \rangle = \frac{1}{2} \frac{|\hat{E}_0|^2}{(4\pi\epsilon_0 R)^2} \left(\frac{w^I}{c}\right)^4 (\mathbf{n}^I \cdot \mathbf{n}^S)^2 \langle \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0)\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \rangle \cos(w^I t). \quad (1.3.4)$$

Substituindo na equação (1.3.1) obtemos:

$$I(\mathbf{q}, w^S, R) = \frac{|\hat{E}_0|^2}{(4\pi\epsilon_0 R)^2} \left(\frac{w^I}{c}\right)^4 (\mathbf{n}^I \cdot \mathbf{n}^S)^2 \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0)\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \rangle \cos(w^I t) e^{-iw^S t} dt. \quad (1.3.5)$$

Para determinar a densidade espectral da luz espalhada, dada pela equação (1.3.5), basta determinar o fator de estrutura dinâmico $S(\mathbf{q}, w)$ definido como [4]:

$$S(\mathbf{q}, w) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0)\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \rangle e^{-iwt} dt. \quad (1.3.6)$$

onde $w = w^S - w^I$ representa a mudança de freqüência da luz espalhada. Uma vez que a função de auto-correlação é uma função par no tempo, e também real, podemos escrever $S(\mathbf{q}, w)$ da seguinte forma:

$$S(\mathbf{q}, w) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left[\int_0^{\infty} \langle \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0)\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \rangle e^{-iwt} dt \right]. \quad (1.3.7)$$

A flutuação da constante dielétrica $\delta\epsilon(\mathbf{q}, t)$ é mostrada na equação (1.1.36), e para o instante $t = 0$ vale:

$$\delta\epsilon(\mathbf{q}, 0) = \int_V \delta\epsilon(\mathbf{r}, 0) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (1.3.8)$$

Por outro lado, a aplicação da transformada de Laplace sobre a flutuação dielétrica resulta em:

$$\delta\epsilon(\mathbf{q}, s = iw) = \int_0^{\infty} dt \int_V \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - st} d\mathbf{r} \quad (1.3.9)$$

Da equação (1.3.9) obtemos:

$$\langle \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0)\delta\epsilon(\mathbf{q}, s = iw) \rangle = \int_0^{\infty} \langle \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0)\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \rangle e^{-st} dt \Big|_{s=iw}. \quad (1.3.10)$$

Substituindo (1.3.10) em (1.3.7) chegamos a forma do fator de estrutura dinâmico tal como será utilizado no capítulo 3.

$$S(\mathbf{q}, w) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left[\langle \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0)\delta\epsilon(\mathbf{q}, s = iw) \rangle \right]. \quad (1.3.11)$$

Capítulo 2

DERIVAÇÃO DAS EQUAÇÕES HIDRODINÂMICAS A PARTIR DA TEORIA CINÉTICA DOS GASES

O objetivo deste capítulo é derivar equações macroscópicas de campo para uma mistura binária de gases monoatômicos e poliatômicos a partir da teoria cinética dos gases, que serão usadas para calcular o fator de estrutura dinâmico.

Inicialmente iremos caracterizar uma mistura de gases monoatômicos e poliatômicos por 29 campos escalares de densidade, velocidade, pressão e fluxos de calor translacional e rotacional. Em seguida a teoria de 29 campos será reduzida para uma teoria de 7 campos escalares de densidade, concentração, velocidade, temperatura e pressão dinâmica do componente poliatômico, sendo os 22 campos restantes utilizados para a dedução dos termos constitutivos da teoria de 7 campos.

2.1. Dinâmica da Colisão Binária:

Neste trabalho consideramos que o gás monoatômico é constituído por par-

tículas perfeitamente esféricas, lisas, rígidas e elásticas e o gás poliatômico por moléculas perfeitamente esféricas, rugosas, rígidas e elásticas.

Denominamos sempre as quantidades referentes ao gás monoatômico pelo índice α enquanto as quantidades referentes ao gás poliatômico serão identificados pelo índice β . Quantidades sem índice, salvo especificação, referem-se à mistura.

Desta forma designamos a massa e o diâmetro da partícula monoatômica respectivamente por m_α e a_α , enquanto a massa, o momento de inércia e o diâmetro da partícula poliatômica são designados por m_β , I_β e a_β .

A distância entre os centros das moléculas mono e poliatômicas numa colisão é:

$$a_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(a_\alpha + a_\beta). \quad (2.1.1)$$

A massa reduzida é definida através de:

$$m_{\alpha\beta} = \frac{m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta}. \quad (2.1.2)$$

Numa mistura binária de um gás monoatômico com um gás poliatômico podem existir três tipos de colisão:

- a) colisão de duas partículas monoatômicas;
- b) colisão de duas moléculas poliatômicas;
- c) colisão de uma partícula monoatômica com uma molécula poliatômica;

As velocidades lineares antes da colisão são indicadas por $\mathbf{c}^\alpha, \mathbf{c}^{\alpha 1}, \mathbf{c}^\beta, \mathbf{c}^{\beta 1}$ e após a colisão por $\mathbf{c}^{\alpha'}, \mathbf{c}^{\alpha' 1}, \mathbf{c}^{\beta'}, \mathbf{c}^{\beta' 1}$. As velocidades angulares, exclusiva das moléculas poliatômicas, pré-colisionais são indicadas por $\mathbf{w}^\beta, \mathbf{w}^{\beta 1}$ e após a colisão por $\mathbf{w}^{\beta'}, \mathbf{w}^{\beta' 1}$. Denominaremos por $\mathbf{g}^{\alpha\alpha}, \mathbf{g}^{\beta\beta}$ e $\mathbf{g}^{\beta\alpha}$ as velocidades lineares relativas:

$$\mathbf{g}^{\alpha\alpha} = \mathbf{c}^{\alpha 1} - \mathbf{c}^\alpha, \quad \mathbf{g}^{\beta\beta} = \mathbf{c}^{\beta 1} - \mathbf{c}^\beta, \quad \mathbf{g}^{\beta\alpha} = \mathbf{c}^\beta - \mathbf{c}^\alpha. \quad (2.1.3)$$

$\mathbf{C}_i^\alpha, \mathbf{C}_i^\beta$ é a velocidade peculiar definida como a diferença entre a velocidade da molécula e a velocidade do fluido como mostrado nas equações abaixo.

$$\mathbf{C}_i^\alpha = \mathbf{c}_i^\alpha - \mathbf{v}_i^\alpha, \quad \mathbf{C}_i^\beta = \mathbf{c}_i^\beta - \mathbf{v}_i^\beta. \quad (2.1.4)$$

2.2. Equações de Transporte:

As equações de transporte são obtidas através das equações de Boltzmann. Para a função distribuição do gás monoatômico na mistura em questão, na ausência de forças externas, podemos escrever a equação de Boltzmann como [19], [21]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f^\alpha}{\partial x_i} &= \int (f^{\alpha'} f^{\alpha 1'} - f^\alpha f^{\alpha 1}) a_\alpha^2 (\mathbf{g}^{\alpha\alpha} \cdot \mathbf{k}^{\alpha\alpha}) d\mathbf{k}^{\alpha\alpha} dc^{\alpha 1} \\ &+ \int (f^{\alpha'} f^{\beta'} - f^\alpha f^\beta) a_{\alpha\beta}^2 (\mathbf{g}^{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}^{\beta\alpha}) d\mathbf{k}^{\beta\alpha} dc^\beta d\mathbf{w}^\beta. \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

Para gases poliatômicos, na ausência de forças externas, podemos escrever a equação de Boltzmann como [19]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^\beta}{\partial t} + c_i^\beta \frac{\partial f^\beta}{\partial x_i} &= \int (f^{\beta*} f^{\beta 1*} - f^\beta f^{\beta 1}) a_\beta^2 (\mathbf{g}^{\beta\beta} \cdot \mathbf{k}^{\beta\beta}) d\mathbf{k}^{\beta\beta} dc^{\beta 1} d\mathbf{w}^{\beta 1} \\ &+ \int (f^{\alpha'} f^{\beta'} - f^\alpha f^\beta) a_{\alpha\beta}^2 (\mathbf{g}^{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}^{\beta\alpha}) d\mathbf{k}^{\beta\alpha} dc^\alpha. \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

f^α é a função distribuição do gás monoatômico tal que $f^\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}^\alpha, t) d\mathbf{x} dc^\alpha$ representa o número de partículas monoatômicas que no intervalo de tempo t encontram-se no elemento de volume entre \mathbf{x} e $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$, com velocidades entre \mathbf{c}^α e $\mathbf{c}^\alpha + d\mathbf{c}^\alpha$. f^β é a função distribuição do gás poliatômico tal que $f^\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}^\beta, \mathbf{w}^\beta, t) d\mathbf{x} dc^\beta d\mathbf{w}^\beta$ representa o número de partículas poliatômicas que no tempo t encontram-se no elemento de volume entre \mathbf{x} e $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$, com velocidade linear entre \mathbf{c}^β e $\mathbf{c}^\beta + d\mathbf{c}^\beta$ e velocidade rotacional entre \mathbf{w}^β e $\mathbf{w}^\beta + d\mathbf{w}^\beta$. $k^{\alpha\alpha}$ representa o vetor unitário na direção da linha que une os centros das duas partículas, $k^{\beta\beta}$ representa o vetor unitário na direção da linha que une os centros das duas moléculas e $k^{\alpha\beta}$ representa o vetor unitário na direção da linha que une os centros da partículas e da molécula.

Neste trabalho usaremos sempre as seguintes abreviaturas:

$$\begin{aligned} f^\alpha &= f^\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}^\alpha, t), & f^\beta &= f^\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}^\beta, \mathbf{w}^\beta, t), \\ f^{\alpha 1} &= f^{\alpha 1}(\mathbf{x}, \mathbf{c}^{\alpha 1}, t), & f^{\beta 1} &= f^{\beta 1}(\mathbf{x}, \mathbf{c}^{\beta 1}, \mathbf{w}^\beta, t), \end{aligned}$$

e os asteriscos representam uma colisão de restituição.

A equação de transporte para o gás monoatômico é obtida quando multiplicamos a equação de Boltzmann para gases monoatômicos (2.2.1) por uma função arbitrária $\psi^\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}^\alpha, t)$ e integramos em todos os valores de \mathbf{c}^α . Esta equação de transporte para o gás monoatômico pode ser escrita em sua forma simplificada como:

$$\frac{\partial \Psi^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\Psi^\alpha v_i^\alpha + \Phi_i^\alpha) = P^\alpha; \quad (2.2.3)$$

onde:

i) Ψ^α é a densidade de uma quantidade aditiva arbitrária

$$\Psi^\alpha = \int \psi^\alpha f^\alpha d\mathbf{c}^\alpha. \quad (2.2.4)$$

ii) Φ_i^α é a densidade de fluxo dessa quantidade

$$\Phi_i^\alpha = \int \psi^\alpha C_i^\alpha f^\alpha d\mathbf{c}^\alpha. \quad (2.2.5)$$

iii) P^α é o termo de produção

$$P^\alpha = \int \left[\frac{\partial \psi^\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial \psi^\alpha}{\partial x_i} \right] f^\alpha d\mathbf{c}^\alpha + \int (\psi^{\alpha'} - \psi^\alpha) f^{\alpha'} f^\alpha d\Gamma^{\alpha\alpha} + \int (\psi^{\alpha'} - \psi^\alpha) f^\alpha f^\beta d\Gamma^{\alpha\beta}. \quad (2.2.6)$$

Na equação (2.2.6) introduzimos as abreviações

$$d\Gamma^{\alpha\alpha} = a_\alpha^2 (\mathbf{k}^{\alpha\alpha} \cdot \mathbf{g}^{\alpha\alpha}) d\mathbf{k}^{\alpha\alpha} d\mathbf{c}^\alpha d\mathbf{c}^{\alpha 1}, \quad (2.2.7)$$

$$d\Gamma^{\alpha\beta} = a_{\alpha\beta}^2 (\mathbf{k}^{\alpha\beta} \cdot \mathbf{g}^{\alpha\beta}) d\mathbf{k}^{\alpha\beta} d\mathbf{c}^\alpha d\mathbf{c}^\beta d\mathbf{w}^\beta. \quad (2.2.8)$$

A equação de transporte para gases poliatômicos é obtida quando multiplicamos a equação de Boltzmann para gases poliatômicos (2.2.2) por $\psi^\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}^\beta, \mathbf{w}^\beta, t)$ e integramos em todos os valores de \mathbf{c}^β e \mathbf{w}^β . Esta equação pode ser escrita em sua forma simplificada como:

$$\frac{\partial \Psi^\beta}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\Psi^\beta v_i^\beta + \Phi_i^\beta) = P^\beta; \quad (2.2.9)$$

onde:

i) $\Psi^\beta =$ densidade de uma quantidade aditiva arbitrária

$$\Psi^\beta = \int \psi^\beta f^\beta d\mathbf{c}^\beta d\mathbf{w}^\beta. \quad (2.2.10)$$

ii) $\Phi_i^\beta =$ densidade de fluxo dessa quantidade

$$\Phi_i^\beta = \int \psi^\beta C_i^\beta f^\beta d\mathbf{c}^\beta d\mathbf{w}^\beta. \quad (2.2.11)$$

iii) $P^\beta =$ termo de produção

$$P^\beta = \int \left[\frac{\partial \psi^\beta}{\partial t} + c_i^\beta \frac{\partial \psi^\beta}{\partial x_i} \right] f^\beta d\mathbf{c}^\beta d\mathbf{w}^\beta + \int (\psi^{\beta'} - \psi^\beta) f^\beta f^{\beta 1} d\Gamma^{\beta\beta} + \int (\psi^{\beta'} - \psi^\beta) f^\alpha f^\beta d\Gamma^{\alpha\beta}. \quad (2.2.12)$$

Na equação (2.2.12) $d\Gamma^{\beta\beta}$ é dado por:

$$d\Gamma^{\beta\beta} = a_\beta^2 (\mathbf{k}^{\beta\beta} \cdot \mathbf{g}^{\beta\beta}) dk^{\beta\beta} d\mathbf{c}^\beta d\mathbf{w}^\beta d\mathbf{c}^{\beta 1} d\mathbf{w}^{\beta 1}. \quad (2.2.13)$$

2.3. A Teoria de 29 Campos:

Os campos básicos são grandezas que descrevem o estado macroscópico do gás através de grandezas microscópicas como a massa, o momento de inércia e as velocidades linear e angular das moléculas que compõem esse gás. A escolha dos campos depende basicamente das características do fluido. Uma mistura de gases mono e poliatômicos pode ser caracterizada por 29 campos escalares como segue:

Densidade de massa parcial:

$$\rho_\alpha = \int m_\alpha f^\alpha d\mathbf{c}^\alpha, \quad \rho_\beta = \int m_\beta f^\beta d\mathbf{c}^\beta d\mathbf{w}^\beta; \quad (2.3.1)$$

Velocidade parcial:

$$v_i^\alpha = \frac{1}{\rho_\alpha} \int m_\alpha c_i^\alpha f^\alpha d\mathbf{c}^\alpha, \quad v_i^\beta = \frac{1}{\rho_\beta} \int m_\beta c_i^\beta f^\beta d\mathbf{c}^\beta d\mathbf{w}^\beta; \quad (2.3.2)$$

Tensor pressão parcial:

$$p_{ij}^\alpha = \int m_\alpha C_i^\alpha C_j^\alpha f^\alpha d\mathbf{c}^\alpha, \quad p_{ij}^\beta = \int m_\beta C_i^\beta C_j^\beta f^\beta d\mathbf{c}^\beta d\mathbf{w}^\beta; \quad (2.3.3)$$

Fluxo de calor translacional parcial:

$$q_i^\alpha = \int m_\alpha \frac{C_\alpha^2}{2} f^\alpha d\mathbf{c}^\alpha, \quad q_i^\beta = \int m_\beta \frac{C_\beta^2}{2} f^\beta d\mathbf{c}^\beta d\mathbf{w}^\beta; \quad (2.3.4)$$

Fluxo de calor rotacional parcial:

$$h_i^\beta = \int I_\beta \frac{w_\beta^2}{2} C_i^\beta f^\beta d\mathbf{c}^\beta d\mathbf{w}^\beta. \quad (2.3.5)$$

Vamos considerar que ambos os constituintes da mistura estão a uma mesma temperatura T , que é definida por:

$$T = \frac{2m_\alpha}{3k\rho_\alpha} \int m_\alpha \frac{C_\alpha^2}{2} f^\alpha d\mathbf{c}^\alpha, \quad \text{ou}$$

$$T = \frac{2m_\beta}{3k\rho_\beta} \int \left(m_\beta \frac{C_\beta^2}{2} + I_\beta \frac{w_\beta^2}{2} \right) f^\beta d\mathbf{c}^\beta d\mathbf{w}^\beta. \quad (2.3.6)$$

Esta teoria comporta-se como uma teoria clássica onde vigora o princípio da equipartição de energia. k representa a constante de Boltzmann.

2.3.1. Equações de Balanço para a Teoria de 29 Campos:

As equações de balanço para os campos básicos (2.3.1) a (2.3.5) são obtidas quando substituimos nas equações de transporte (2.2.3) e (2.2.9) respectivamente Ψ_α e Ψ_β por:

2.3.1.1. Balanço de densidade de massa parcial: $\Psi_\alpha = m_\alpha$, $\Psi_\beta = m_\beta$.

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial \rho_\alpha v_i^\alpha}{\partial x_i} = 0, \quad (2.3.7)$$

$$\frac{\partial \rho_\beta}{\partial t} + \frac{\partial \rho_\beta v_i^\beta}{\partial x_i} = 0. \quad (2.3.8)$$

2.3.1.2. Balanço de velocidade parcial: $\Psi_\alpha = m_\alpha c_i^\alpha$, $\Psi_\beta = m_\beta c_i^\beta$.

$$\frac{\partial \rho_\alpha v_i^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho_\alpha v_i^\alpha v_j^\alpha + p_{ij}^\alpha) = P_i^{\alpha\beta}, \quad (2.3.9)$$

$$\frac{\partial \rho_\beta v_i^\beta}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho_\beta v_i^\beta v_j^\beta + p_{ij}^\beta) = P_i^{\beta\alpha}; \quad (2.3.10)$$

onde:

$$P_i^{\alpha\beta} = \int m_\alpha (c_i^{\alpha'} - c_i^\alpha) f^\alpha f^\beta d\Gamma^{\alpha\beta}, \quad P_i^{\beta\alpha} = \int m_\beta (c_i^{\beta'} - c_i^\beta) f^\alpha f^\beta d\Gamma^{\alpha\beta}. \quad (2.3.11)$$

2.3.1.3. Balanço de tensor pressão parcial: $\Psi_\alpha = m_\alpha C_i^\alpha C_j^\alpha$, $\Psi_\beta = m_\beta C_i^\beta C_j^\beta$.

$$\frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (p_{ijk}^\alpha + p_{ij}^\alpha v_k^\alpha) + p_{ki}^\alpha \frac{\partial v_j^\alpha}{\partial x_k} + p_{kj}^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_k} = P_{ij}^{\alpha\alpha} + P_{ij}^{\alpha\beta}, \quad (2.3.12)$$

$$\frac{\partial p_{ij}^\beta}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (p_{ijk}^\beta + p_{ij}^\beta v_k^\beta) + p_{ki}^\beta \frac{\partial v_j^\beta}{\partial x_k} + p_{kj}^\beta \frac{\partial v_i^\beta}{\partial x_k} = P_{ij}^{\beta\beta} + P_{ij}^{\beta\alpha}; \quad (2.3.13)$$

onde:

$$p_{ijk}^{\alpha} = \int m_{\alpha} C_i^{\alpha} C_j^{\alpha} C_k^{\alpha} d\mathbf{c}^{\alpha}, \quad p_{ijk}^{\beta} = \int m_{\beta} C_i^{\beta} C_j^{\beta} C_k^{\beta} d\mathbf{c}^{\beta} d\mathbf{w}^{\beta}, \quad (2.3.14)$$

$$P_{ij}^{\alpha\alpha} = \int m_{\alpha} (C_i^{\alpha'} C_j^{\alpha'} - C_i^{\alpha} C_j^{\alpha}) f^{\alpha} f^{\alpha 1} d\Gamma^{\alpha\alpha},$$

$$P_{ij}^{\alpha\beta} = \int m_{\alpha} (C_i^{\alpha'} C_j^{\alpha'} - C_i^{\alpha} C_j^{\alpha}) f^{\alpha} f^{\beta} d\Gamma^{\alpha\beta}, \quad (2.3.15)$$

$$P_{ij}^{\beta\alpha} = \int m_{\beta} (C_i^{\beta'} C_j^{\beta'} - C_i^{\beta} C_j^{\beta}) f^{\alpha} f^{\beta} d\Gamma^{\alpha\beta},$$

$$P_{ij}^{\beta\beta} = \int m_{\beta} (C_i^{\beta'} C_j^{\beta'} - C_i^{\beta} C_j^{\beta}) f^{\beta} f^{\beta 1} d\Gamma^{\beta\beta}. \quad (2.3.16)$$

2.3.1.4. Balanço de fluxo de calor translacional parcial: $\Psi_{\alpha} = \frac{1}{2} m_{\alpha} C_{\alpha}^2 C_i^{\alpha}$,
 $\Psi_{\beta} = \frac{1}{2} m_{\beta} C_{\beta}^2 C_i^{\beta}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i^{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (q_{ij}^{\alpha} + q_i^{\alpha} v_j^{\alpha}) + p_{ijk}^{\alpha} \frac{\partial v_j^{\alpha}}{\partial x_k} + q_j^{\alpha} \frac{\partial v_i^{\alpha}}{\partial x_j} - \frac{p_{ki}^{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \frac{\partial p_{kj}^{\alpha}}{\partial x_j} - \frac{1}{2} \frac{p_{rr}^{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \frac{\partial p_{ij}^{\alpha}}{\partial x_j} \\ = Q_i^{\alpha\alpha} + Q_i^{\alpha\beta} - \frac{p_{ij}^{\alpha}}{\rho_{\alpha}} P_j^{\alpha\beta} - \frac{p_{rr}^{\alpha}}{2\rho_{\alpha}} P_i^{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (2.3.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i^{\beta}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (q_{ij}^{\beta} + q_i^{\beta} v_j^{\beta}) + p_{ijk}^{\beta} \frac{\partial v_j^{\beta}}{\partial x_k} + q_j^{\beta} \frac{\partial v_i^{\beta}}{\partial x_j} - \frac{p_{ki}^{\beta}}{\rho_{\beta}} \frac{\partial p_{kj}^{\beta}}{\partial x_j} - \frac{1}{2} \frac{p_{rr}^{\beta}}{\rho_{\beta}} \frac{\partial p_{ij}^{\beta}}{\partial x_j} \\ = Q_i^{\beta\beta} + Q_i^{\beta\alpha} - \frac{p_{ij}^{\beta}}{\rho_{\beta}} P_j^{\beta\alpha} - \frac{p_{rr}^{\beta}}{2\rho_{\beta}} P_i^{\beta\alpha}; \end{aligned} \quad (2.3.18)$$

onde:

$$q_{ij}^{\alpha} = \int m_{\alpha} \frac{C_{\alpha}^2}{2} C_i^{\alpha} C_j^{\alpha} f^{\alpha} d\mathbf{c}^{\alpha},$$

$$q_{ij}^{\beta} = \int m_{\beta} \frac{C_{\beta}^2}{2} C_i^{\beta} C_j^{\beta} f^{\beta} d\mathbf{c}^{\beta} d\mathbf{w}^{\beta}, \quad (2.3.19)$$

$$Q_i^{\alpha\alpha} = \int m_{\alpha} \left(\frac{C_{\alpha}^{\prime 2}}{2} C_i^{\alpha'} - \frac{C_{\alpha}^2}{2} C_i^{\alpha} \right) f^{\alpha} f^{\alpha 1} d\Gamma^{\alpha\alpha},$$

$$Q_i^{\alpha\beta} = \int m_{\alpha} \left(\frac{C_{\alpha}^{\prime 2}}{2} C_i^{\alpha'} - \frac{C_{\alpha}^2}{2} C_i^{\alpha} \right) f^{\alpha} f^{\beta} d\Gamma^{\alpha\beta}, \quad (2.3.20)$$

$$\begin{aligned}
 Q_i^{\beta\alpha} &= \int m_\beta \left(\frac{C_\beta'^2}{2} C_i^{\beta'} - \frac{C_\beta^2}{2} C_i^\beta \right) f^\alpha f^\beta d\Gamma^{\alpha\beta}, \\
 Q_i^{\beta\beta} &= \int m_\beta \left(\frac{C_\beta'^2}{2} C_i^{\beta'} - \frac{C_\beta^2}{2} C_i^\beta \right) f^\beta f^{\beta 1} d\Gamma^{\beta\beta}.
 \end{aligned} \tag{2.3.21}$$

2.3.1.5. Balanço de fluxo de calor rotacional parcial: $\Psi_\beta = \frac{1}{2} I_\beta \omega_\beta^2 C_i^\beta$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial h_i^\beta}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (h_{ij}^\beta + h_i^\beta v_j^\beta) + h_j^\beta \frac{\partial v_i^\beta}{\partial x_j} - 3 \left(\frac{k}{m_\beta} T - \frac{p_{rr}^\beta}{6\rho_\beta} \right) \frac{\partial p_{ij}^\beta}{\partial x_j} \\
 = H_i^{\beta\beta} + H_i^{\beta\alpha} - 3 \left(\frac{k}{m_\beta} T - \frac{p_{rr}^\beta}{6\rho_\beta} \right) P_i^{\beta\alpha};
 \end{aligned} \tag{2.3.22}$$

onde:

$$h_{ij}^\beta = \int I_\beta \frac{\omega_\beta^2}{2} C_i^\beta C_j^\beta f^\beta d\mathbf{c}^\beta d\mathbf{w}^\beta, \tag{2.3.23}$$

$$H_i^{\beta\alpha} = \int I_\beta \left(\frac{\omega_\beta'^2}{2} C_i^{\beta'} - \frac{\omega_\beta^2}{2} C_i^\beta \right) f^\alpha f^\beta d\Gamma^{\alpha\beta},$$

$$H_i^{\beta\beta} = \int I_\beta \left(\frac{\omega_\beta'^2}{2} C_i^{\beta'} - \frac{\omega_\beta^2}{2} C_i^\beta \right) f^\beta f^{\beta 1} d\Gamma^{\beta\beta}. \tag{2.3.24}$$

Na derivação das equações (2.3.17), (2.3.18) e (2.3.22) eliminamos a derivada temporal de v_i^α e v_i^β através do uso de suas equações de balanço. Os termos p_{ijk}^α , p_{ijk}^β , q_{ij}^α , q_{ij}^β e h_{ij}^β são chamados de momentos da função distribuição enquanto $P_i^{\alpha\beta}$, $P_i^{\beta\alpha}$, $P_{ij}^{\alpha\alpha}$, $P_{ij}^{\alpha\beta}$, $P_{ij}^{\beta\alpha}$, $P_{ij}^{\beta\beta}$, $Q_i^{\alpha\alpha}$, $Q_i^{\alpha\beta}$, $Q_i^{\beta\alpha}$, $Q_i^{\beta\beta}$, $H_i^{\beta\alpha}$ e $H_i^{\beta\beta}$ são os termos de produção. Os momentos e os termos de produção são denominados *termos constitutivos*.

Os termos de produção $P_i^{\alpha\beta}$ e $P_i^{\beta\alpha}$ são relacionados por:

$$P_i^{\alpha\beta} + P_i^{\beta\alpha} = 0, \tag{2.3.25}$$

que expressa a conservação de momento linear da mistura.

Para que o sistema formado pelas equações de balanço tenha solução é necessário determinar os termos constitutivos em função dos campos básicos. Para isso precisamos conhecer as funções distribuição f^α e f^β em função dos campos básicos como se segue:

$$f^\alpha(x, c^\alpha, t) = \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} \left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_\alpha}{2kT} \xi_\alpha^2 \right)$$

$$\times \left\{ 1 + \left(\frac{m_\alpha}{kT} \right)^2 \frac{p_{<ij>}^\alpha}{2\rho_\alpha} \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha + \left(\frac{m_\alpha}{kT} \right)^2 \frac{q_i^\alpha}{\rho_\alpha} \left(\frac{m_\alpha}{5kT} \xi_\alpha^2 - 1 \right) \xi_i^\alpha + \frac{m_\alpha}{kT} u_i^\alpha \xi_i^\alpha \right\}, \quad (2.3.26)$$

$$f^\beta(x, c^\beta, \omega^\beta, t) = \frac{\rho_\beta (m_\beta I_\beta)^{\frac{3}{2}}}{m_\beta (2\pi kT)^3} \exp\left(-\frac{m_\beta}{2kT} \xi_\beta^2 - \frac{I_\beta}{2kT} \omega_\beta^2\right) \left\{ 1 + \left(\frac{m_\beta}{kT} \right)^2 \frac{p_{<ij>}^\beta}{2\rho_\beta} \xi_i^\beta \xi_j^\beta + \left(\frac{m_\beta}{kT} \right)^2 \frac{\Pi_\beta}{2\rho_\beta} \left(\xi_\beta^2 - \frac{I_\beta}{m_\beta} \omega_\beta^2 \right) + \left(\frac{m_\beta}{kT} \right)^2 \frac{q_i^\beta}{\rho_\beta} \left(\frac{m_\beta}{5kT} \xi_\beta^2 - 1 \right) \xi_i^\beta \right\}. \quad (2.3.27)$$

As equações (2.3.26) e (2.3.27) representam a *função distribuição de Grad* para misturas de gases monoatômicos e mistura de gases poliatômicos, respectivamente. Através delas podemos expressar os momentos da função distribuição e as quantidades constitutivas em função dos campos básicos. Quando substituirmos esses valores nas equações de balanço estas passam a ser denominadas *equações de campo*. Cada solução do sistema formado pelas equações de campo é denominado de *processo termodinâmico*. Nas equações (2.3.26) e (2.3.27) foram introduzidas as velocidades peculiares ξ_i^α e ξ_i^β , as velocidades de difusão u_i^α e u_i^β , os deviantes dos tensores parciais de pressão $p_{<ij>}^\alpha$ e $p_{<ij>}^\beta$ e a pressão dinâmica Π_β .

A velocidade peculiar é definida como a diferença entre a velocidade da molécula de cada constituinte e a velocidade da mistura:

$$\xi_i^\alpha = c_i^\alpha - v_i, \quad \xi_i^\beta = c_i^\beta - v_i. \quad (2.3.28)$$

A velocidade de difusão u_i é definida como a diferença entre a velocidade linear de cada constituinte e a velocidade da mistura :

$$u_i^\alpha = v_i^\alpha - v_i, \quad u_i^\beta = v_i^\beta - v_i. \quad (2.3.29)$$

Nas equações acima aparece a velocidade da mistura v_i :

$$v_i = \frac{1}{\rho} (\rho_\alpha v_i^\alpha + \rho_\beta v_i^\beta). \quad (2.3.30)$$

A densidade total do número de moléculas n é o número total de moléculas por unidade de volume:

$$n = n_\alpha + n_\beta. \quad (2.3.31)$$

A densidade de massa parcial pode ser expressa através da densidade do número de moléculas:

$$\rho_\alpha = m_\alpha n_\alpha, \quad \rho_\beta = m_\beta n_\beta, \quad (2.3.32)$$

$$\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta. \quad (2.3.33)$$

O fluxo de difusão J_i é o produto entre a densidade e a velocidade de difusão:

$$J_i^\alpha = \rho_\alpha u_i^\alpha, \quad J_i^\beta = \rho_\beta u_i^\beta, \quad (2.3.34)$$

sendo que

$$J_i^\alpha + J_i^\beta = 0. \quad (2.3.35)$$

p_α e p_β representam a pressão no equilíbrio do gás monoatômico e poliatômico respectivamente, dados por:

$$p_\alpha = \rho_\alpha \frac{k}{m_\alpha} T, \quad p_\beta = \rho_\beta \frac{k}{m_\beta} T, \quad (2.3.36)$$

observe que: $p = p_\alpha + p_\beta = (n_\alpha + n_\beta)kT = nkT$.

Os deviantes das pressões de cada componente podem ser representados por:

$$p_{\langle ij \rangle}^\alpha = p_{ij}^\alpha - p_\alpha \delta_{ij}, \quad p_{\langle ij \rangle}^\beta = p_{ij}^\beta - (p_\beta + \Pi_\beta) \delta_{ij}. \quad (2.3.37)$$

Enquanto a pressão dinâmica do componente poliatômico é dada por:

$$\Pi_\beta = \frac{1}{3} p_{rr}^\beta - p_\beta. \quad (2.3.38)$$

2.3.2. Equações de Campo Linearizadas para a Teoria de 29 Campos:

Através da substituição do valor das funções distribuição (2.3.26) e (2.3.27) nos termos constitutivos p_{ijk}^α , p_{ijk}^β , q_{ij}^α , q_{ij}^β , h_{ij}^β , $P_i^{\alpha\beta}$, $P_i^{\beta\alpha}$, $P_{ij}^{\alpha\alpha}$, $P_{ij}^{\alpha\beta}$, $P_{ij}^{\beta\alpha}$, $P_{ij}^{\beta\beta}$, $Q_i^{\alpha\alpha}$, $Q_i^{\alpha\beta}$, $Q_i^{\beta\alpha}$, $Q_i^{\beta\beta}$, $H_i^{\beta\alpha}$ e $H_i^{\beta\beta}$ e posterior integração obtemos o valor dos termos constitutivos em função dos campos básicos. Substituímos esses resultados nas equações de balanço e procedemos a linearização obtendo as equações mostradas a seguir.

Pela soma das equações de balanço de densidade de massa de cada constituinte (2.3.7) e (2.3.8) obtemos:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0. \quad (2.3.39)$$

Através da substituição de c_α no primeiro termo da equação (2.3.7) obtemos:

$$\rho \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial J_i^\alpha}{\partial x_i} = 0; \quad (2.3.40)$$

onde c_α é a concentração do componente monoatômico

$$c_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{\rho}. \quad (2.3.41)$$

Para o componente poliatômico a concentração é definida como:

$$c_\beta = \frac{\rho_\beta}{\rho}, \quad (2.3.42)$$

note que $c_\alpha + c_\beta = 1$, e que de (2.3.36) temos $p = \rho c_\alpha \frac{k}{m_\alpha} T + \rho(1 - c_\alpha) \frac{k}{m_\beta} T$, portanto:

$$\rho = \frac{nm_\alpha m_\beta}{c_\alpha m_\beta + (1 - c_\alpha) m_\alpha}. \quad (2.3.43)$$

A soma das equações (2.3.9) e (2.3.10) fornece:

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_j} = 0; \quad (2.3.44)$$

onde p_{ij} é o tensor pressão da mistura que numa teoria linearizada é dado por:

$$p_{ij} = p_{ij}^\alpha + p_{ij}^\beta. \quad (2.3.45)$$

Através da divisão das equações de momento linear parcial (2.3.9) e (2.3.10) pelas respectivas densidades parciais e posterior subtração dos resultados obtemos:

$$\begin{aligned} & \rho_\alpha \frac{\partial u_i^\alpha}{\partial t} + nkT d_i^\alpha + \frac{\rho_\beta}{\rho} \frac{\partial p_{<ij>}^\alpha}{\partial x_j} - \frac{\rho_\beta}{\rho} \left(\frac{\partial p_{<ij>}^\beta}{\partial x_j} + \frac{\partial \Pi_\beta}{\partial x_i} \right) \\ &= -\frac{8}{3} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{m_\alpha + m_\beta} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\alpha \rho_\beta \left[\frac{\rho}{\rho_\beta} u_i^\alpha + \frac{m_{\alpha\beta}}{5kT} \left(\frac{q_i^\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{q_i^\beta}{\rho_\beta} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.3.46)$$

Na equação acima utilizamos a definição de força generalizada de difusão:

$$d_i^\alpha = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{n_\alpha}{n} \right) + \left(\frac{n_\alpha}{n} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) \frac{\partial}{\partial x_i} \ln p. \quad (2.3.47)$$

As equações abaixo são obtidas através das equações de balanço de tensor pressão parcial (2.3.12) e (2.3.13) após subtração do seu respectivo traço:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial p_{<ij>}^\alpha}{\partial t} + \frac{4}{5} \frac{\partial q_{<i}^\alpha}{\partial x_j} + 2p_\alpha \left(\frac{\partial u_{<i}^\alpha}{\partial x_j} + \frac{\partial v_{<i}^\alpha}{\partial x_j} \right) \\ &= -\frac{32}{15} \frac{m_\beta a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)^2} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\alpha \left\{ \left[\frac{\rho_\beta}{\rho_\alpha} \left(\frac{5}{2} \frac{m_\alpha}{m_\beta} + \frac{3}{2} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{3}{2} \left(\frac{a_\alpha}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \left(\frac{m_\alpha m_\beta^2}{2m_{\alpha\beta}^3} \right)^{\frac{1}{2}} \right] p_{<ij>}^\alpha - p_{<ij>}^\beta \right\}, \end{aligned} \quad (2.3.48)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial p_{<ij>}^\beta}{\partial t} + \frac{4}{5} \frac{\partial q_{<i}^\beta}{\partial x_j} + 2p_\beta \left(\frac{\partial u_{<i}^\beta}{\partial x_j} + \frac{\partial v_{<i}^\beta}{\partial x_j} \right) \\ &= -\frac{32}{15} \frac{m_\alpha a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)^2} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\beta \left\{ \left[\frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} \left(\frac{5}{2} \frac{m_\beta}{m_\alpha} + \frac{3}{2} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{4} \left(\frac{a_\beta}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \left(\frac{m_\alpha^2 m_\beta}{2m_{\alpha\beta}^3} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{13\kappa_\beta + 6}{(\kappa_\beta + 1)^2} \right] p_{<ij>}^\beta - p_{<ij>}^\alpha \right\}. \end{aligned} \quad (2.3.49)$$

Se substituirmos $\Psi_\alpha = \frac{1}{2} m_\alpha c^{\alpha 2}$ na equação de transporte (2.1.3) e $\Psi_\beta = \frac{1}{2} m_\beta c^{\beta 2} + \frac{1}{2} I_\beta \omega_\beta^2$ na equação de transporte (2.1.9) e somarmos os resultados obtemos:

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + p_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = 0; \quad (2.3.50)$$

onde ε é a energia interna específica da mistura e q_i o fluxo de calor total da mistura. Numa teoria linear estes são dados através de:

$$q_i = q_i^\alpha + q_i^\beta + h_i^\beta + \frac{3}{2} \frac{kT}{m_\alpha} J_i^\alpha + 3 \frac{kT}{m_\beta} J_i^\beta + p_\alpha u_j^\alpha + p_\beta u_j^\beta, \quad (2.3.51)$$

$$\varepsilon = \frac{3}{2} c_\alpha \frac{k}{m_\alpha} T + 3(1 - c_\alpha) \frac{k}{m_\beta} T. \quad (2.3.52)$$

Através da soma do traço das equações (2.3.12) e (2.3.13) multiplicadas respectivamente por $\frac{3}{2}$ e 3 obtemos:

$$\frac{\partial \Pi_\beta}{\partial t} + \frac{1}{3} \left(\frac{\partial q_i^\beta}{\partial x_i} - \frac{\partial h_i^\beta}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \frac{kT}{m_\beta} \frac{\partial J_i^\alpha}{\partial x_i} + \frac{1}{3} p_\beta \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = -\omega_r \Pi_\beta. \quad (2.3.53)$$

onde

$$\omega_r = \frac{8}{3} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{m_\beta}{(m_\alpha + m_\beta)^2} a_{\alpha\beta}^2 \rho_\alpha \left[1 + \left(\frac{a_\beta}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \frac{\rho_\beta}{\rho_\alpha} \left(\frac{m_{\alpha\beta}}{2m_\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{m_\alpha}{m_\beta} \right)^2 \frac{4\kappa_\beta}{(\kappa_\beta + 1)^2} \right] \quad (2.3.54)$$

As equações abaixo são obtidas através das equações de balanço de fluxo de calor translacional parcial (2.3.17) e (2.3.18).

$$\begin{aligned} & \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial t} + \frac{5}{2} p_\alpha \frac{k}{m_\alpha} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial p_{<ij>}}{\partial x_j} \\ &= -\frac{4}{3} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)^2} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\beta \left\{ \frac{m_\beta}{m_\alpha} kT \left(1 + \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} \right) \rho_\alpha u_i^\alpha + \left[\frac{30m_\alpha^2 + 16m_\alpha m_\beta + 13m_\beta^2}{5(m_\alpha + m_\beta)} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{8}{5} \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} \left(\frac{a_\alpha}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \frac{\sqrt{m_\beta(m_\alpha + m_\beta)^3}}{\sqrt{2} m_\alpha} \right] q_i^\alpha - \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} \frac{27m_\beta^2}{5(m_\alpha + m_\beta)} q_i^\beta \right\}, \quad (2.3.55) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial q_i^\beta}{\partial t} + \frac{5}{2} p_\beta \frac{k}{m_\beta} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{k}{m_\beta} T \frac{\partial p_{\langle ij \rangle}^\beta}{\partial x_j} + \frac{5}{2} \frac{k}{m_\beta} T \frac{\partial \Pi_\beta}{\partial x_i} \\
 &= \frac{4}{3} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)^2} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\beta \left\{ \frac{m_\alpha}{m_\beta} kT \left(1 + \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} \right) \rho_\alpha u_i^\alpha + \frac{27m_\alpha^2}{5(m_\alpha + m_\beta)} q_i^\alpha \right. \\
 &+ \frac{10}{3} \left(\frac{a_\beta}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \frac{\sqrt{m_\alpha(m_\alpha + m_\beta)^3}}{\sqrt{2} m_\beta} \frac{\kappa_\beta}{(\kappa_\beta + 1)^2} h_i^\beta - \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} \left[\frac{30m_\beta^2 + 16m_\alpha m_\beta + 13m_\alpha^2}{5(m_\alpha + m_\beta)} \right. \\
 &\left. \left. + \frac{2}{5} \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} \left(\frac{a_\beta}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \frac{\sqrt{m_\alpha^2(m_\alpha + m_\beta)^3}}{\sqrt{2} m_\beta} \frac{17\kappa_\beta + 4}{(\kappa_\beta + 1)^2} \right] q_i^\beta \right\}. \quad (2.3.56)
 \end{aligned}$$

Através da equação de fluxo de calor rotacional parcial (2.3.22) obtemos:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial h_i^\beta}{\partial t} + \frac{3}{2} p_\beta \frac{k}{m_\beta} \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{3}{2} \frac{k}{m_\beta} T \frac{\partial \Pi_\beta}{\partial x_i} = -\frac{8}{3} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{m_\alpha + m_\beta} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\beta \\
 & \quad \times \left\{ -\left(\frac{a_\beta}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \left(\frac{m_\alpha(m_\alpha + m_\beta)}{2m_\beta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\kappa_\beta}{(\kappa_\beta + 1)^2} q_i^\beta \right. \\
 & \quad \left. + \left[\frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} + \left(\frac{a_\beta}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \left(\frac{m_\alpha(m_\alpha + m_\beta)}{2m_\beta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{2\kappa_\beta^2 + 2\kappa_\beta + 1}{(\kappa_\beta + 1)^2} \right] h_i^\beta \right\}. \quad (2.3.57)
 \end{aligned}$$

2.4. A Teoria de 7 Campos:

A mistura de gases mono e poliatômicos pode ser perfeitamente caracterizada por uma teoria de apenas 7 campos, reduzidos dos 29 campos iniciais. São eles:

ρ - Densidade de massa da mistura

c_α - Concentração do componente monoatômico

v_i - Velocidade da mistura

T - Temperatura da mistura

Π_β - Pressão dinâmica do componente poliatômico

2.4.1. Equações de Balanço para a Teoria de 7 Campos:

As equações de balanço para a teoria de 7 campos são obtidas através de uma escolha conveniente das equações de balanço da teoria de 29 campos. Escolhemos então as equações:

2.4.1.1. Balanço de densidade de massa:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0. \quad (2.3.39)$$

2.4.1.2 Balanço de densidade de concentração :

$$\rho \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial J_i^\alpha}{\partial x_i} = 0. \quad (2.3.40)$$

2.4.1.3. Balanço de densidade de momento linear:

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_j} = 0. \quad (2.3.44)$$

2.4.1.4. Balanço de densidade de energia:

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + p_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = 0. \quad (2.3.50)$$

2.4.1.5. Balanço de densidade de pressão dinâmica:

$$\frac{\partial \Pi_\beta}{\partial t} + \frac{1}{3} \left(\frac{\partial q_i^\beta}{\partial x_i} - \frac{\partial h_i^\beta}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \frac{p_\beta}{\rho_\beta} \frac{\partial J_i^\alpha}{\partial x_i} + \frac{1}{3} p_\beta \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = -\omega_r \Pi_\beta. \quad (2.3.53)$$

2.4.2. Determinação dos Termos Constitutivos:

Nas equações de balanço aparecem os termos J_i^α , p_{ij} , ε , q_i , q_i^β , h_i^β que são denominados *termos constitutivos*. Os termos constitutivos também devem ser expressos em função dos campos básicos e serão determinados a partir das equações de campo linearizadas para a teoria de 29 campos, item 2.3.2.

2.4.2.1. Tensor pressão da mistura:

O traço do tensor pressão é a soma da pressão em equilíbrio (pressão estática) com a pressão fora do equilíbrio (pressão dinâmica). A pressão dinâmica é uma consequência do processo de relaxação que ocorre no gás. A troca de energia interna entre as moléculas não é instantânea durante a colisão, e neste curto intervalo de tempo ocorre a expansão (ou contração) no sistema, provocando variações no volume do gás. Isto não ocorre no gás monoatômico (não há troca de energia interna entre as moléculas) e o traço do tensor pressão é a própria pressão do equilíbrio. Através das equações (2.3.37) e (2.3.45) chegamos a seguinte expressão para p_{ij} :

$$p_{ij} = (p + \Pi_\beta)\delta_{ij} + p_{<ij>}^\alpha + p_{<ij>}^\beta. \quad (2.4.1)$$

As equações constitutivas dos deviantes dos tensores de pressão $p_{<ij>}^\alpha$ e $p_{<ij>}^\beta$ são determinadas através de *iteração Maxwelliana* *: substitui-se no lado esquerdo das equações linearizadas (2.3.48) e (2.3.49) os valores em equilíbrio dos termos constitutivos:

$$p_{<ij>}^\alpha = p_{<ij>}^\beta = q_i^\alpha = q_i^\beta = u_i^\alpha = u_i^\beta = 0,$$

e obtém-se no lado direito os valores referentes à primeira iteração dos mesmos termos:

$$2p_\alpha \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{>}} = -A_1 p_{<ij>}^\alpha + A_2 p_{<ij>}^\beta, \quad (2.4.2)$$

$$2p_\beta \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{>}} = -A_3 p_{<ij>}^\alpha + A_4 p_{<ij>}^\beta; \quad (2.4.3)$$

onde:

$$A_1 = \frac{32}{15} \frac{m_\beta a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)^2} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\alpha \left[\frac{\rho_\beta}{\rho_\alpha} \left(\frac{5m_\alpha}{2m_\beta} + \frac{3}{2} \right) \frac{3}{2} \left(\frac{a_\alpha}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \left(\frac{m_\alpha m_\beta^2}{2m_{\alpha\beta}^3} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (2.4.4)$$

$$A_2 = \frac{32}{15} \frac{m_\beta a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)^2} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\alpha, \quad (2.4.5)$$

$$A_3 = \frac{32}{15} \frac{m_\alpha a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)^2} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\beta, \quad (2.4.6)$$

* para maiores detalhes a respeito de iteração Maxwelliana vide referência [19].

$$A_4 = \frac{32}{15} \frac{m_\alpha a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)^2} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\beta$$

$$\times \left[\frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} \left(\frac{5}{2} \frac{m_\beta}{m_\alpha} + \frac{3}{2} \right) \frac{1}{4} \left(\frac{a_\alpha}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \left(\frac{m_\alpha^2 m_\beta}{2m_{\alpha\beta}^3} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{13\kappa_\beta + 6}{(\kappa_\beta + 1)^2} \right]. \quad (2.4.7)$$

Resolvendo o sistema formado pelas equações (2.4.2) e (2.4.3) para $p_{<ij>}^\alpha$ e $p_{<ij>}^\beta$ segue:

$$p_{<ij>}^\alpha = -2\eta_\alpha \frac{\partial v_{<i>}}{\partial x_{>j}}, \quad (2.4.8)$$

$$p_{<ij>}^\beta = -2\eta_\beta \frac{\partial v_{<i>}}{\partial x_{>j}}; \quad (2.4.9)$$

onde:

$$\eta_\alpha = \frac{p_\alpha A_4 - p_\beta A_2}{A_1 A_4 - A_2 A_3}, \quad (2.4.10)$$

$$\eta_\beta = \frac{p_\beta A_1 - p_\alpha A_3}{A_1 A_4 - A_2 A_3}. \quad (2.4.11)$$

Obtemos assim, o tensor pressão da mistura p_{ij} :

$$p_{ij} = (p + \Pi_\beta) \delta_{ij} - 2(\eta_\alpha + \eta_\beta) \frac{\partial v_{<i>}}{\partial x_{>j}} = (nkT + \Pi_\beta) \delta_{ij} - 2\eta \frac{\partial v_{<i>}}{\partial x_{>j}}. \quad (2.4.12)$$

2.4.2.2. Fluxo de calor total da mistura:

O fluxo de calor total da mistura, dado pela equação (2.3.51), pode ser escrito como:

$$q_i = q_i^\alpha + q_i^\beta + h_i^\beta + \left(\frac{5}{2} \frac{kT}{m_\alpha} - 4 \frac{kT}{m_\beta} \right) J_i^\alpha. \quad (2.4.13)$$

As equações constitutivas para os fluxos de calor q_i^α , q_i^β e h_i^β também são determinadas através de iteração Maxwelliana substituindo-se no lado esquerdo das equações linearizadas (2.3.50), (2.3.51) e (2.3.52) os valores em equilíbrio dos termos constitutivos:

$$p_{<ij>}^\alpha = p_{<ij>}^\beta = q_i^\alpha = q_i^\beta = h_i^\beta = 0,$$

obtem-se do lado direito os valores referentes à primeira iteração dos mesmos termos:

$$B_1 \frac{\partial T}{\partial x_i} + kT B_2 J_i^\alpha = -C_1 q_i^\alpha + C_2 q_i^\beta, \quad (2.4.14)$$

$$B_3 \frac{\partial T}{\partial x_i} + B_5 T \frac{\partial \Pi_\beta}{\partial x_i} - kT B_2 J_i^\alpha = C_3 q_i^\alpha - C_4 q_i^\beta + C_5 h_i^\beta, \quad (2.4.15)$$

$$B_4 \frac{\partial T}{\partial x_i} - B_6 T \frac{\partial \Pi_\beta}{\partial x_i} = C_6 q_i^\beta - C_7 h_i^\beta; \quad (2.4.16)$$

onde:

$$B_1 = \frac{5}{2} p_\alpha \frac{k}{m_\alpha}, \quad (2.4.17)$$

$$B_2 = \frac{4}{3} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)^2} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\beta \frac{m_\beta}{m_\alpha} \left(1 + \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} \right), \quad (2.4.18)$$

$$B_3 = \frac{5}{2} p_\beta \frac{k}{m_\beta}, \quad (2.4.19)$$

$$B_4 = \frac{3}{2} p_\beta \frac{k}{m_\beta}, \quad (2.4.20)$$

$$B_5 = \frac{5}{2} \frac{k}{m_\beta}, \quad (2.4.21)$$

$$B_6 = \frac{3}{2} \frac{k}{m_\beta}, \quad (2.4.22)$$

$$C_1 = \frac{4}{15} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)^2} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\beta \left[\frac{30m_\alpha^2 + 16m_\alpha m_\beta + 13m_\beta^2}{(m_\alpha + m_\beta)} + \frac{8}{5} \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} \left(\frac{a_\alpha}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \frac{\sqrt{m_\beta(m_\alpha + m_\beta)^3}}{\sqrt{2}m_\alpha} \right], \quad (2.4.23)$$

$$C_2 = \frac{36}{5} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)^2} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\alpha \frac{m_\beta^2}{m_\alpha + m_\beta}, \quad (2.4.24)$$

$$C_3 = \frac{36}{5} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)^2} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\beta \frac{m_\alpha^2}{m_\alpha + m_\beta}, \quad (2.4.25)$$

$$C_4 = \frac{4}{15} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)^2} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\alpha \left[\frac{30m_\beta^2 + 16m_\alpha m_\beta + 13m_\alpha^2}{(m_\alpha + m_\beta)} + \frac{2}{5} \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} \left(\frac{a_\beta}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \frac{\sqrt{m_\alpha(m_\alpha + m_\beta)^3}}{\sqrt{2}m_\beta} \frac{17\kappa_\beta + 4}{(\kappa_\beta + 1)^2} \right], \quad (2.4.26)$$

$$C_5 = \frac{40}{9} a_{\alpha\beta}^2 \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\beta \left(\frac{a_\beta}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \frac{1}{\sqrt{2}m_\beta^3} \frac{\kappa_\beta}{(\kappa_\beta + 1)^2}, \quad (2.4.27)$$

$$C_6 = \frac{8}{3} (2\pi kT)^{\frac{1}{2}} \rho_\beta \frac{a_\beta^2}{\sqrt{2}m_\beta^3} \frac{\kappa_\beta}{(\kappa_\beta + 1)^2}, \quad (2.4.28)$$

$$C_7 = \frac{8}{3} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{m_\alpha + m_\beta} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\beta \left[\frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} + \left(\frac{a_\beta}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \left(\frac{m_\alpha(m_\alpha + m_\beta)}{2m_\beta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{2\kappa_\beta^2 + 2\kappa_\beta + 1}{(\kappa_\beta + 1)^2} \right]. \quad (2.4.29)$$

Resolvendo o sistema formado pelas equações (2.4.14), (2.4.15) e (2.4.16) para q_i^α , q_i^β e h_i^β obtemos:

$$q_i^\alpha = -\lambda_\alpha^T \frac{\partial T}{\partial x_i} - \varsigma_\alpha^T \frac{\partial \Pi_\beta}{\partial x_i} - M_\alpha^T J_i^\alpha, \quad (2.4.30)$$

$$q_i^\beta = -\lambda_\beta^T \frac{\partial T}{\partial x_i} - \varsigma_\beta^T \frac{\partial \Pi_\beta}{\partial x_i} - M_\beta^T J_i^\alpha, \quad (2.4.31)$$

$$h_i^\beta = -\lambda_\beta^R \frac{\partial T}{\partial x_i} - \varsigma_\beta^T \frac{\partial \Pi_\beta}{\partial x_i} - M_\beta^R J_i^\alpha; \quad (2.4.32)$$

onde:

$$\lambda_\alpha^T = \frac{C_5(B_1 C_6 - B_4 C_2) - C_7(B_3 C_2 + B_1 C_4)}{C_2 C_3 C_7 + C_1 C_5 C_6 - C_1 C_4 C_7}, \quad (2.4.33)$$

$$\varsigma_\alpha^T = T \frac{C_2(B_6 C_5 - B_5 C_7)}{C_2 C_3 C_7 + C_1 C_5 C_6 - C_1 C_4 C_7}, \quad (2.4.34)$$

$$M_\alpha^T = kT \frac{B_2 C_7(C_2 - C_4) + B_2 C_5 C_6}{C_2 C_3 C_7 + C_1 C_5 C_6 - C_1 C_4 C_7}, \quad (2.4.35)$$

$$\lambda_{\beta}^T = -\frac{C_1(B_3C_7 - B_4C_5) + B_1C_3C_7}{C_2C_3C_7 + C_1C_5C_6 - C_1C_4C_7}, \quad (2.4.36)$$

$$\varsigma_{\beta}^T = T \frac{C_1(B_6C_5 - B_5C_7)}{C_2C_3C_7 + C_1C_5C_6 - C_1C_4C_7}, \quad (2.4.37)$$

$$M_{\beta}^T = kT \frac{B_2C_7(C_1 - C_3)}{C_2C_3C_7 + C_1C_5C_6 - C_1C_4C_7}, \quad (2.4.38)$$

$$\lambda_{\beta}^R = \frac{B_4(C_2C_3 - C_1C_4) - C_6(B_3C_1 + B_1C_3)}{C_2C_3C_7 + C_1C_5C_6 - C_1C_4C_7}, \quad (2.4.39)$$

$$\varsigma_{\beta}^R = T \frac{C_1(B_6C_4 - B_5C_6) - B_6C_2C_3}{C_2C_3C_7 + C_1C_5C_6 - C_1C_4C_7}, \quad (2.4.40)$$

$$M_{\beta}^R = kT \frac{B_2C_6(C_1 - C_3)}{C_2C_3C_7 + C_1C_5C_6 - C_1C_4C_7}. \quad (2.4.41)$$

O fluxo de calor total da mistura q_i , de acordo com a equação (2.4.13) é dado por:

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} - \varsigma \frac{\partial \Pi_{\beta}}{\partial x_i} + \left[\left(\frac{5}{2} \frac{kT}{m_{\alpha}} - 4 \frac{kT}{m_{\beta}} \right) + \alpha_T \frac{\rho kT}{nm_{\alpha}m_{\beta}} \right] J_i^{\alpha}; \quad (2.4.42)$$

onde λ é o coeficiente de condutividade térmica e ς um coeficiente que não tem denominação própria, são representados pelas somas mostradas a seguir:

$$\lambda = \lambda_{\alpha}^T + \lambda_{\beta}^T + \lambda_{\beta}^R, \quad (2.4.43)$$

$$\varsigma = \varsigma_{\alpha}^T + \varsigma_{\beta}^T + \varsigma_{\beta}^R. \quad (2.4.44)$$

α_T é o fator de termo-difusão dado por:

$$\alpha_T = -\frac{nm_{\alpha}m_{\beta}}{\rho kT} (M_{\alpha}^T + M_{\beta}^T + M_{\beta}^R). \quad (2.4.45)$$

2.4.2.3. Fluxo de difusão:

Procedendo a iteração Maxwelliana da equação (2.3.46) obtemos:

$$nkT d_i^\alpha - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \frac{\partial \Pi_\beta}{\partial x_i} = -\frac{8}{3} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{m_\alpha + m_\beta} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_\alpha \rho_\beta \left[\frac{\rho}{\rho_\beta} u_i^\alpha + \frac{m_{\alpha\beta}}{5kT} \left(\frac{q_i^\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{q_i^\beta}{\rho_\beta} \right) \right]. \quad (2.4.46)$$

A partir das equações (2.4.30), (2.4.31) e (2.4.46) podemos escrever:

$$J_i^\alpha = -\rho \mathcal{D} \left[\frac{\partial c_\alpha}{\partial x_i} + \frac{\kappa_p}{p} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\alpha_T}{T} c_\alpha (1 - c_\alpha) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{\kappa_\Pi}{p} \frac{\partial \Pi_\beta}{\partial x_i} \right]; \quad (2.4.47)$$

onde \mathcal{D} é o coeficiente de difusão dado por:

$$\mathcal{D} = \frac{3}{8} \frac{1}{a_{\alpha\beta}^2} \frac{(kT)^2}{p} \left(\frac{m_{\alpha\beta}}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(m_\alpha + m_\beta)}{m_\alpha m_\beta} \left[1 - \frac{m_{\alpha\beta}}{5kT} \left((1 - c_\alpha) M_\alpha^T - c_\alpha M_\beta^T \right) \right]^{-1}, \quad (2.4.48)$$

κ_p é o coeficiente de barodifusão:

$$\kappa_p = -\frac{n}{\rho} (m_\alpha - m_\beta) c_\alpha (1 - c_\alpha), \quad (2.4.49)$$

e κ_Π a razão de relaxação-difusão :

$$\kappa_\Pi = \frac{8}{15} a_{\alpha\beta}^2 \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} m_{\alpha\beta}^2 \frac{p}{(kT)^2} \left[c_\alpha \zeta_\beta^T - (1 - c_\alpha) \zeta_\alpha^T \right] \frac{n}{\rho} - c_\alpha m_\alpha m_\beta \left(\frac{n}{\rho} \right)^2. \quad (2.4.50)$$

Capítulo 3

FATOR DE ESTRUTURA DINÂMICO

Quando uma perturbação externa é aplicada sobre um fluido, esta perturbação é amortecida por um processo de relaxação no sistema. A relaxação é a passagem de um estado de equilíbrio, mantido por certos vínculos macroscópicos, para outro estado de equilíbrio ao serem suprimidos tais vínculos. As relaxações de certas propriedades do sistema são descritas, muitas vezes, por equações fenomenológicas simples chamadas *leis de relaxação*.

Como vimos, nos experimentos de espalhamento de luz o campo elétrico, induzindo oscilações nos elétrons das moléculas, provoca flutuações microscópicas na matéria. Estes experimentos envolvem, portanto, fenômenos de flutuação, e não de relaxação.

Em conexão com o desenvolvimento da Termodinâmica dos processos irreversíveis, Onsager (1931) formulou a seguinte hipótese que leva o seu nome: " a regressão ao equilíbrio das flutuações microscópicas é governada pelas mesmas leis de relaxação dos processos macroscópicos fora do equilíbrio ".

Estudando inicialmente flutuações microscópicas, obtemos uma expressão da flutuação da constante dielétrica em termos das variáveis macroscópicas do sistema. Em seguida desenvolvemos sucintamente a teoria termodinâmica das flutuações, obtendo os valores das funções de auto-correlação para um mesmo instante da temperatura reduzida, da

pressão e da concentração do componente monoatômico.

As soluções das equações de campo linearizadas obtidas no espaço de Fourier-Laplace, são as leis de relaxação macroscópicas que procuramos para a aplicação da hipótese de Onsager.

3.1. Flutuação da Constante dielétrica:

Em nosso estudo consideramos que a mistura é um fluido contínuo, isto é, cada pequena região do fluido contém um número muito grande de átomos e moléculas da mistura. Conseqüentemente, qualquer flutuação envolve o movimento coletivo de um grande número de átomos e moléculas e pode ser descrita utilizando-se variáveis macroscópicas.

A constante dielétrica $\epsilon(\mathbf{r}, t)$ segundo a relação de Clausius-Mossoti [18] para uma mistura binária, é dada por:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{p}{kT} \left[\frac{m_\beta c_\alpha \alpha_\alpha + m_\alpha (1 - c_\alpha) \alpha_\beta}{m_\beta c_\alpha + m_\alpha (1 - c_\alpha)} \right], \quad (3.1.1)$$

onde α_α e α_β representam a polarizabilidade molecular * dos constituintes monoatômico e poliatômico respectivamente.

Considerando a constante dielétrica como função da pressão e temperatura da mistura e da concentração do componente monoatômico, isto é, $\epsilon = \epsilon(p, T, c_\alpha)$, a sua flutuação pode ser representada por:

$$\delta\epsilon = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial p} \right)_{T, c_\alpha} \delta p + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} \delta T + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial c_\alpha} \right)_{T, p} \delta c_\alpha. \quad (3.1.2)$$

Reescrevendo a equação (3.1.2) de uma forma mais compacta temos:

$$\delta\epsilon = \sum_A \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\Psi_A} \right) \delta\Psi_A, \quad (3.1.3)$$

* valores tabelados para α_α e α_β são encontrados no apêndice.

onde Ψ_A representa o conjunto de variáveis termodinâmicas que descrevem o sistema.

A flutuação da constante dielétrica é fundamental para o cálculo do fator de estrutura dinâmico. Como foi mostrado no primeiro capítulo o fator de estrutura dinâmico é dado por:

$$S(\mathbf{q}, w) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left[\langle \delta\epsilon(\mathbf{q}, s = iw) \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \right]. \quad (1.3.11)$$

Substituindo a equação (3.1.3) em (1.3.11) obtemos:

$$S(\mathbf{q}, w) = \frac{1}{\pi} \sum_A \sum_B \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\Psi_A} \right) \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\Psi_B} \right) \text{Re} \left[\langle \delta\Psi_A(\mathbf{q}, s = iw) \delta\Psi_B^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \right]. \quad (3.1.4)$$

Portanto, para determinar o fator de estrutura dinâmico, devemos conhecer a função correlação da flutuação das variáveis termodinâmicas que descrevem o sistema.

3.2. Teoria Termodinâmica das Flutuações:

Neste ítem relacionaremos a flutuação da entropia com as variações da pressão, da concentração do componente monoatômico e da temperatura reduzida e determinaremos também as funções de auto-correlação destas três últimas variáveis.

Consideremos, inicialmente, que a entropia específica do sistema seja uma função da concentração do componente monoatômico c_α , da energia interna específica da mistura ϵ e do volume específico da mistura $v = \frac{1}{\rho}$, isto é, $s = s(c_\alpha, \epsilon, v)$. Para pequenas flutuações a entropia específica da mistura s pode ser expandida em série de Taylor, em torno do estado de equilíbrio s_0 , tal que a variação da entropia devida as flutuações Δs é dada por:

$$\Delta s = s - s_0 = \delta s + \frac{1}{2} \delta^2 s + \dots, \quad (3.2.1)$$

onde:

$$\delta s = \left(\frac{\partial s}{\partial \epsilon} \right)_{\rho, c_\alpha} \delta \epsilon + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{\epsilon, c_\alpha} \delta v + \left(\frac{\partial s}{\partial c_\alpha} \right)_{\epsilon, \rho} \delta c_\alpha, \quad (3.2.2)$$

e

$$\begin{aligned} \delta^2 s = & \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon^2} \right) (\delta \varepsilon)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon \partial v} \right) \delta \varepsilon \delta v + 2 \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon \partial c_\alpha} \right) \delta \varepsilon \delta c_\alpha \\ & + 2 \left(\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial c_\alpha} \right) \delta v \delta c_\alpha + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2} \right) (\delta v)^2 + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial c_\alpha^2} \right) (\delta c_\alpha)^2. \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

Em equilíbrio a entropia específica s tende a um máximo, assim sendo devemos ter $\delta s = 0$. Desconsiderando-se os demais termos da série da equação (3.2.1), obtemos:

$$\Delta s = \frac{1}{2} \delta^2 s. \quad (3.2.4)$$

Por outro lado, a equação de Gibbs para misturas binárias é dada por:

$$T ds = d\varepsilon + p dv - \mu dc_\alpha; \quad (3.2.5)$$

onde $\mu = \mu_\alpha - \mu_\beta$ é a diferença entre os potenciais químicos dos componentes monoatômico e poliatômicos. Comparando as equações (3.2.2) e (3.2.5) podemos concluir que:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} \right)_{\rho, c_\alpha} = \frac{1}{T}, \quad (3.2.6)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{\varepsilon, c_\alpha} = \frac{p}{T}, \quad (3.2.7)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial c_\alpha} \right)_{\varepsilon, \rho} = -\frac{\mu}{T}. \quad (3.2.8)$$

Das equações anteriores obtemos:

$$\delta \left(\frac{1}{T} \right) = \delta \left(\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} \right) = \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon^2} \right) \delta \varepsilon + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon \partial v} \right) \delta v + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon \partial c_\alpha} \right) \delta c_\alpha, \quad (3.2.9)$$

$$\delta \left(\frac{p}{T} \right) = \delta \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right) = \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon \partial v} \right) \delta \varepsilon + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2} \right) \delta v + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \rho \partial c_\alpha} \right) \delta c_\alpha, \quad (3.2.10)$$

$$\delta \left(-\frac{\mu}{T} \right) = \delta \left(\frac{\partial s}{\partial c_\alpha} \right) = \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon \partial c_\alpha} \right) \delta \varepsilon + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial c_\alpha} \right) \delta v + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial c_\alpha^2} \right) \delta c_\alpha. \quad (3.2.11)$$

Considerando as relações (3.2.9), (3.2.10) e (3.2.11), da equação (3.2.3) temos:

$$\delta^2 s = \delta \left(\frac{1}{T} \right) \delta \varepsilon + \delta \left(\frac{p}{T} \right) \delta v + \delta \left(-\frac{\mu}{T} \right) \delta c_\alpha. \quad (3.2.12)$$

Consideremos agora que a energia interna, o volume, o potencial químico e a entropia sejam funções da concentração, pressão e temperatura, isto é:

$$\varepsilon = \varepsilon(c_\alpha, p, T), \quad v = v(c_\alpha, p, T), \quad \mu = \mu(c_\alpha, p, T), \quad s = s(c_\alpha, p, T).$$

Assim sendo, segue-se que a equação (3.2.12) pode ser escrita como:

$$\delta^2 s = -\frac{1}{T^2} \delta T \delta \varepsilon + \left[\frac{1}{T} \delta p - \frac{p}{T^2} \delta T \right] \delta v + \left[\frac{\mu}{T^2} \delta T - \frac{1}{T} \delta \mu \right] \delta c_\alpha. \quad (3.2.13)$$

Mas, temos que:

$$\delta \varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right) \delta p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_\alpha} \right) \delta c_\alpha + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) \delta T, \quad (3.2.14)$$

$$\delta v = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right) \delta p + \left(\frac{\partial v}{\partial c_\alpha} \right) \delta c_\alpha + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) \delta T, \quad (3.2.15)$$

$$\delta \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right) \delta p + \left(\frac{\partial \mu}{\partial c_\alpha} \right) \delta c_\alpha + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \delta T. \quad (3.2.16)$$

Substituindo as equações (3.2.14), (3.2.15) e (3.2.16) em (3.2.13), resulta:

$$\begin{aligned} \delta^2 s = & -\frac{1}{T_o^2} \delta T \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{T, c_\alpha} \delta p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_\alpha} \right)_{T, p} \delta c_\alpha + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} \delta T \right] + \\ & \left[\frac{1}{T_o} \delta p - \frac{p_o}{T_o^2} \delta T \right] \left[\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T, c_\alpha} \delta p + \left(\frac{\partial v}{\partial c_\alpha} \right)_{T, p} \delta c_\alpha + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} \delta T \right] + \\ & \frac{\mu}{T_o^2} \delta c_\alpha \delta T - \frac{1}{T_o} \delta c_\alpha \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T, c_\alpha} \delta p + \left(\frac{\partial \mu}{\partial c_\alpha} \right)_{T, p} \delta c_\alpha + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} \delta T \right]. \end{aligned} \quad (3.2.17)$$

A equação de Gibbs em termos destas novas variáveis passa a ser escrita como:

$$\begin{aligned} & T \left[\left(\frac{\partial s}{\partial c_\alpha} \right)_{p, T} dc_\alpha + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_{c_\alpha, T} dp + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{c_\alpha, p} dT \right] \\ & = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_\alpha} \right)_{p, T} dc_\alpha + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{c_\alpha, T} dp + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{c_\alpha, p} dT \\ & + p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial c_\alpha} \right)_{p, T} dc_\alpha + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{c_\alpha, T} dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} dT \right] - \mu dc_\alpha. \end{aligned} \quad (3.2.18)$$

Como as variáveis são independentes, a equação (3.2.18) pode ser desmembrada nas seguintes relações :

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial c_\alpha} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_\alpha} \right)_{p,T} + p \left(\frac{\partial v}{\partial c_\alpha} \right)_{p,T} - \mu, \quad (3.2.19)$$

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_{T,c_\alpha} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{T,c_\alpha} + p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T,c_\alpha}, \quad (3.2.20)$$

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p,c_\alpha} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{p,c_\alpha} + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,c_\alpha}. \quad (3.2.21)$$

As condições de integrabilidade da equação de Gibbs são dadas por:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial p \partial c_\alpha} = \frac{\partial^2 s}{\partial c_\alpha \partial p}, \quad (3.2.22)$$

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial c_\alpha} = \frac{\partial^2 s}{\partial c_\alpha \partial T}, \quad (3.2.23)$$

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 s}{\partial p \partial T}. \quad (3.2.24)$$

Das equações (3.2.19), (3.2.20) e (3.2.22) obtemos a seguinte relação:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial c_\alpha} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,c_\alpha}. \quad (3.2.25)$$

Das equações (3.2.19), (3.2.21) e (3.2.23) temos:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_\alpha} \right)_{p,T} = \mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,c_\alpha} - p \left(\frac{\partial v}{\partial c_\alpha} \right)_{p,T}. \quad (3.2.26)$$

E as equações (3.2.20), (3.2.21) e (3.2.24) conduzem a:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{T,c_\alpha} = -p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T,c_\alpha} - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,c_\alpha}. \quad (3.2.27)$$

Substituindo-se as expressões (3.2.25), (3.2.26) e (3.2.27) na equação (3.2.17), e simplificando os resultados, temos que:

$$\begin{aligned} \delta^2 s = & \frac{2}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} \delta T \delta p - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} (\delta T)^2 - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T, c_\alpha} (\delta p)^2 \\ & - \frac{p}{T^2} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} (\delta T)^2 - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c_\alpha} \right)_{p, T} (\delta c_\alpha)^2. \end{aligned} \quad (3.2.28)$$

Mas, lembrando as definições de calor específico a pressão constante c_p e do coeficiente de expansão térmica β_T dadas por:

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} = \left(\frac{\partial(\varepsilon + pv)}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha}. \quad (3.2.29)$$

$$\beta_T = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha}. \quad (3.2.30)$$

Substituindo-se (3.2.29) e (3.2.30) na equação (3.2.28) obtemos:

$$\delta^2 s = \frac{2}{T} v \beta_T \delta T \delta p - \frac{c_p}{T^2} (\delta T)^2 - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T, c_\alpha} (\delta p)^2 - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c_\alpha} \right)_{p, T} (\delta c_\alpha)^2. \quad (3.2.31)$$

Adotando-se o conceito de temperatura reduzida φ tal que:

$$\delta T = \delta \varphi + \frac{v T \beta_T}{c_p} \delta p, \quad (3.2.32)$$

obtemos um conjunto de variáveis linear e estatisticamente independente.

Substituindo-se a equação (3.2.32) na equação (3.2.31), após algumas simplificações, obtemos:

$$\delta^2 s = -\frac{c_p}{T^2} (\delta \varphi)^2 - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c_\alpha} \right)_{p, T} (\delta c_\alpha)^2 - \left[\frac{v^2 \beta_T^2}{c_p} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T, c_\alpha} \right] (\delta p)^2. \quad (3.2.33)$$

Mas, da propriedade matemática:

$$\left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x, \quad (3.2.34)$$

e das equações (3.2.19), (3.2.20), (3.2.21) e (3.2.27), obtemos a relação abaixo:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T + \frac{v^2 \beta_T^2 T_0}{c_p}. \quad (3.2.35)$$

Substituindo-se a equação (3.2.35) na equação (3.2.33) obtemos:

$$\delta^2 s = -\frac{c_p}{T^2}(\delta\varphi)^2 - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial\mu}{\partial c_\alpha} \right)_{p,T} (\delta c_\alpha)^2 - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{s,c_\alpha} (\delta p)^2. \quad (3.2.36)$$

Como $v = 1/\rho$ a equação anterior pode ser escrita como:

$$\delta^2 s = -\frac{c_p}{T^2}(\delta\varphi)^2 - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial\mu}{\partial c_\alpha} \right)_{p,T} (\delta c_\alpha)^2 - \frac{1}{T\rho^2} \left(\frac{\partial\rho}{\partial p} \right)_{s,c_\alpha} (\delta p)^2. \quad (3.2.37)$$

Voltando à equação (3.2.4), obtemos para a flutuação da entropia específica:

$$\Delta s = \frac{1}{2T} \left[-\frac{c_p}{T}(\delta\varphi)^2 - \left(\frac{\partial\mu}{\partial c_\alpha} \right)_{p,T} (\delta c_\alpha)^2 - \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial\rho}{\partial p} \right)_{s,c_\alpha} (\delta p)^2 \right]. \quad (3.2.38)$$

Da Mecânica Estatística [26] sabemos que a probabilidade de uma flutuação é dada por:

$$P = C \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right). \quad (3.2.39)$$

onde C é uma constante a ser determinada e S é a entropia da mistura, dada por:

$$S = s\rho V. \quad (3.2.40)$$

Das relações (3.2.38) e (3.2.40) na equação (3.2.39) segue que:

$$P = C \exp\left\{ -\frac{V}{2kT} \left[\rho \frac{c_p}{T} (\delta\varphi)^2 + \rho \left(\frac{\partial\mu}{\partial c_\alpha} \right)_{p,T} (\delta c_\alpha)^2 + \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial\rho}{\partial p} \right)_{s,c_\alpha} (\delta p)^2 \right] \right\}. \quad (3.2.41)$$

Mas a probabilidade total é igual a 1, logo:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} P d(\delta\varphi) d(\delta c_\alpha) d(\delta p). \quad (3.2.42)$$

Utilizando a propriedade da função Gama:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\frac{n+1}{2}}. \quad (3.2.43)$$

Obtemos o valor da constante C :

$$C = \left(\frac{1}{2\rho\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial\mu}{\partial c_\alpha} \right)_{p,T} - \rho \left(\frac{\partial\rho}{\partial p} \right)_{s,c_\alpha} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.2.44)$$

Portanto a probabilidade P é dada por:

$$P = \left(\frac{1}{2\rho\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c_\alpha} \right)_{p,T} - \rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{s,c_\alpha} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2\rho T} \left[\rho \frac{c_p}{T} (\delta\varphi)^2 + \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{s,c_\alpha} (\delta p)^2 + \rho \left(\frac{\partial \mu}{\partial c_\alpha} \right)_{p,T} (\delta c_\alpha)^2 \right] \right\}. \quad (3.2.45)$$

Como as flutuações da temperatura reduzida, da pressão e da concentração são estatisticamente independentes, temos que:

$$\langle \delta\varphi\delta p \rangle = \langle \delta\varphi\delta c_\alpha \rangle = \langle \delta p\delta c_\alpha \rangle = 0. \quad (3.2.46)$$

O valor médio de uma variável é dado por:

$$\langle \delta\Psi_\alpha \delta\Psi_\alpha \rangle = \langle (\delta\Psi_\alpha)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (\delta\Psi_\alpha)^2 P d(\delta\Psi_\alpha) d(\delta\Psi_b) d(\delta\Psi_\gamma). \quad (3.2.47)$$

Efetuada os cálculos, obtemos:

$$\langle (\delta\varphi)^2 \rangle = \frac{1}{\rho} \frac{kT^2}{V c_p}, \quad (3.2.48)$$

$$\langle (\delta p)^2 \rangle = \rho \frac{kT}{V} \left(\frac{\delta p}{\delta \rho} \right)_{s,c_\alpha}, \quad (3.2.49)$$

$$\langle (\delta c_\alpha)^2 \rangle = \frac{1}{\rho} \frac{kT}{V} \left(\frac{\delta c_\alpha}{\delta \mu} \right)_{p,T}. \quad (3.2.50)$$

3.3. Equações de Campo Linearizadas:

Estamos interessados em uma teoria linearizada onde, de acordo com o item 2.4 deste trabalho, temos as variáveis macroscópicas T, c_α, p, v_i e Π_β . Estas variáveis são dadas pela soma de uma parte constante, representada pelo índice zero, e de uma flutuação (macroscópica) representada por uma barra. Nas variáveis v_i e Π_β as constantes são desprezadas. Trabalharemos então com as seguintes condições para obter as equações de campo linearizadas:

$$T = T_o + \bar{T}, \quad (3.3.1)$$

$$c_\alpha = c_\alpha^o + \bar{c}_\alpha, \quad (3.3.2)$$

$$p = p_o + \bar{p}, \quad (3.3.3)$$

$$v_i = \bar{v}_i, \quad (3.3.4)$$

$$\Pi_\beta = \bar{\Pi}_\beta. \quad (3.3.5)$$

Substituindo os valores encontrados para os termos constitutivos nas equações de balanço para a teoria de 7 campos descritas no ítem 2.4.1, e aplicando as condições apresentadas acima pelas equações (3.3.1) a (3.3.5) obtemos as *equações de campo linearizadas* como mostramos em seguida.

Da equação de balanço de densidade de massa dada por:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (2.3.39)$$

considerando $\rho = \rho(p, T, c_\alpha)$, podemos escrever:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial c_\alpha} \right)_{T, p} \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T, c_\alpha} \frac{\partial p}{\partial t} + \rho \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i} = 0. \quad (3.3.6)$$

realizando as derivadas parciais de (2.3.43) e utilizando as condições (3.3.1) a (3.3.4), obtemos:

$$\frac{1}{T_o} \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} - \frac{\rho_o}{n} \left(\frac{1}{m_\alpha} - \frac{1}{m_\beta} \right) \frac{\partial \bar{c}_\alpha}{\partial t} - \frac{1}{p_o} \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} = \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i}. \quad (3.3.7)$$

Da equação de balanço de densidade de concentração dada por:

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial J_i^\alpha}{\partial x_i} = 0, \quad (2.3.40)$$

substituindo o valor encontrado para o fluxo de difusão:

$$J_i^\alpha = -\rho \mathcal{D} \left[\frac{\partial c_\alpha}{\partial x_i} + \frac{\kappa_p}{p} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\alpha_T}{T} c_\alpha (1 - c_\alpha) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{\kappa_\Pi}{p} \frac{\partial \Pi_\beta}{\partial x_i} \right], \quad (2.4.47)$$

e utilizando as condições (3.3.1) a (3.3.5) temos:

$$\frac{\partial \bar{c}_\alpha}{\partial t} = \mathcal{D} \left[\frac{\partial^2 \bar{c}_\alpha}{\partial x_i \partial x_i} + \frac{\kappa_p}{p_o} \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial x_i \partial x_i} + \frac{\alpha_T c_\alpha^o (1 - c_\alpha^o)}{T_o} \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial x_i \partial x_i} + \frac{\kappa_\Pi}{p_o} \frac{\partial^2 \bar{\Pi}_\beta}{\partial x_i \partial x_i} \right]. \quad (3.3.8)$$

Na equação de balanço de densidade de momento linear:

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_j} = 0; \quad (2.3.44)$$

substituímos o tensor pressão da mistura:

$$p_{ij} = (p + \Pi_\beta) \delta_{ij} - 2\eta \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}, \quad (2.4.12)$$

e utilizando as condições (3.2.1) a (3.2.5) obtemos:

$$\rho_o \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial t} = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} - \frac{\partial \bar{\Pi}_\beta}{\partial x_i} + \eta \frac{\partial^2 \bar{v}_i}{\partial x_j \partial x_j} + \frac{\eta}{3} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial \bar{v}_j}{\partial x_j} \right). \quad (3.3.9)$$

Na equação de balanço de densidade de energia:

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + p_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = 0, \quad (2.3.50)$$

a energia interna específica da mistura ε é função da temperatura, pressão e concentração, ou seja, $\varepsilon = \varepsilon(p, T, c_\alpha)$, então podemos escrever:

$$\rho \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{T, c_\alpha} \frac{\partial p}{\partial t} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_\alpha} \right)_{p, T} \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} \right] + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + p_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = 0; \quad (3.3.10)$$

substituindo os valores encontrados para o fluxo de calor total da mistura:

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} - \varsigma \frac{\partial \Pi_\beta}{\partial x_i} + \left[\left(\frac{5}{2} \frac{k}{m_\alpha} - 4 \frac{k}{m_\beta} \right) T + \alpha_T \frac{\rho k T}{n m_\alpha m_\beta} \right] J_i^\alpha, \quad (2.4.42)$$

e para o tensor pressão da mistura:

$$p_{ij} = (p + \Pi_\beta) \delta_{ij} - 2\eta \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}, \quad (2.4.12)$$

obtemos:

$$\begin{aligned} & \rho \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{T, c_\alpha} \frac{\partial p}{\partial t} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_\alpha} \right)_{p, T} \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} \right] + \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} - \varsigma \frac{\partial \Pi_\beta}{\partial x_i} \right. \\ & \left. + \left[\left(\frac{5}{2} \frac{k}{m_\alpha} - 4 \frac{k}{m_\beta} \right) T + \alpha_T \frac{\rho k T}{n m_\alpha m_\beta} \right] J_i^\alpha \right\} + \left[(p + \Pi_\beta) \delta_{ij} - 2\eta \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} \right] \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = 0, \end{aligned} \quad (3.3.11)$$

efetuando as operações temos:

$$\begin{aligned} & \rho \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{T, c_\alpha} \frac{\partial p}{\partial t} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_\alpha} \right)_{p, T} \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} \right] \\ & - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_i} - \varsigma \frac{\partial^2 \Pi_\beta}{\partial x_i \partial x_i} + \left[\left(\frac{5}{2} \frac{k}{m_\alpha} - 4 \frac{k}{m_\beta} \right) T + \alpha_T \frac{\rho k T}{n m_\alpha m_\beta} \right] \frac{\partial J_i^\alpha}{\partial x_i} + p \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0, \end{aligned} \quad (3.3.12)$$

na equação anterior $\frac{\partial J_i^\alpha}{\partial x_i}$ e $\frac{\partial v_i}{\partial x_i}$ podem ser substituídos por seus valores extraídos das equações (2.3.40) e (3.3.7) respectivamente, além disso, os termos podem ser reagrupados em função das derivadas temporais.

$$\begin{aligned} & \left[\rho \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{p, c_\alpha} + \frac{p}{T} \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \left[\rho \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{T, c_\alpha} - 1 \right] \frac{\partial p}{\partial t} + \left[\rho \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_\alpha} \right)_{p, T} \right. \\ & \left. + \rho \left(\frac{3}{2} \frac{k}{m_\alpha} - 3 \frac{k}{m_\beta} \right) T + \alpha_T \frac{\rho^2 k T}{n m_\alpha m_\beta} \right] \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_i} - \varsigma \frac{\partial^2 \Pi_\beta}{\partial x_i \partial x_i} = 0, \end{aligned} \quad (3.3.13)$$

no primeiro colchete temos a própria definição do calor específico à pressão constante, equação (3.2.29). Da expressão para a energia interna específica da mistura:

$$\varepsilon = \frac{3}{2} c_\alpha \frac{k}{m_\alpha} T + 3(1 - c_\alpha) \frac{k}{m_\beta} T, \quad (2.3.52)$$

obtemos as derivadas parciais:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{T, c_\alpha} = 0, \quad (3.3.14)$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_\alpha} \right)_{p, T} = \frac{3}{2} \frac{k}{m_\alpha} T - 3 \frac{k}{m_\beta} T, \quad (3.3.15)$$

estes resultados substituídos na equação (3.3.12) e utilizando as equações (3.3.1) a (3.3.5), após algumas simplificações chegamos a:

$$\rho_0 c_p \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} - \alpha_T \frac{\rho_0^2 k T_0}{n m_\alpha m_\beta} \frac{\partial \bar{c}_\alpha}{\partial t} - \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial x_i \partial x_i} + \varsigma \frac{\partial^2 \bar{\Pi}_\beta}{\partial x_i \partial x_i}. \quad (3.3.16)$$

Na equação de balanço da pressão dinâmica:

$$\frac{\partial \Pi_\beta}{\partial t} + \frac{1}{3} \left(\frac{\partial q_i^\beta}{\partial x_i} - \frac{\partial h_i^\beta}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \frac{p_\beta}{\rho_\beta} \frac{\partial J_i^\alpha}{\partial x_i} + \frac{1}{3} p_\beta \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = -\omega_r \Pi_\beta; \quad (2.3.53)$$

a substituição das equações (2.4.31), (2.4.32) e (2.4.47) e a utilização das equações (3.3.1) a (3.3.6), após algumas simplificações, nos conduz a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\Pi}_\beta}{\partial t} - \frac{\rho_o}{3} \left[(M_\beta^R - M_\beta^T) - \frac{kT_o}{m_\beta} \right] \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} - \frac{1}{3} (\lambda_\beta^T - \lambda_\beta^R) \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial x_i \partial x_i} - \frac{1}{3} (\zeta_\beta^T - \zeta_\beta^R) \frac{\partial^2 \bar{\Pi}_\beta}{\partial x_i \partial x_i} \\ + \frac{1}{3} \rho_o (1 - c_\alpha^o) \frac{k}{m_\beta} T_o \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i} = -\omega_r \bar{\Pi}_\beta. \end{aligned} \quad (3.3.17)$$

Reescrevendo as equações de campo linearizadas (3.3.7), (3.3.8), (3.3.9), (3.3.16) e (3.3.17) em termos da temperatura reduzida definida pela equação (3.2.32) temos:

Da equação (3.3.7):

$$\frac{1}{T_o} \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial t} - \frac{\rho_o}{n} \left(\frac{1}{m_\alpha} - \frac{1}{m_\beta} \right) \frac{\partial \bar{c}_\alpha}{\partial t} - \left(\frac{1}{\rho_o c_p T_o} - \frac{1}{p} \right) \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} = \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i}. \quad (3.3.18)$$

Da equação (3.3.8):

$$\frac{\partial \bar{c}_\alpha}{\partial t} = \mathcal{D} \left[\frac{\alpha_T c_\alpha^o (1 - c_\alpha^o)}{T_o} \frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial x_i \partial x_i} + \frac{\partial^2 \bar{c}_\alpha}{\partial x_i \partial x_i} + \mathcal{P} \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial x_i \partial x_i} + \frac{\kappa_\Pi}{p_o} \frac{\partial^2 \bar{\Pi}_\beta}{\partial x_i \partial x_i} \right]; \quad (3.3.19)$$

onde:

$$\mathcal{P} = \frac{\kappa_p}{p_o} + \alpha_T \frac{c_\alpha^o (1 - c_\alpha^o)}{\rho_o c_p T_o}. \quad (3.3.20)$$

Da equação (3.3.9):

$$\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_o} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\eta}{\rho_o} \frac{\partial^2 \bar{v}_i}{\partial x_j \partial x_j} + \left(D_V - \frac{\eta}{\rho_o} \right) \frac{\partial^2 \bar{v}_j}{\partial x_i \partial x_j} - \frac{1}{\rho_o} \frac{\partial \bar{\Pi}_\beta}{\partial x_i}; \quad (3.3.21)$$

onde:

$$D_V = \frac{4}{3} \frac{\eta}{\rho_o}. \quad (3.3.22)$$

Da equação (3.3.16), com a substituição do valor de (3.3.19):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial t} = & \left(D_T + \alpha_T^2 \frac{\rho_o k}{nm_\alpha m_\beta} c_\alpha^\circ (1 - c_\alpha^\circ) \frac{\mathcal{D}}{c_p} \right) \frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial x_i \partial x_i} + \alpha_T \frac{\rho_o k T_o}{nm_\alpha m_\beta} \frac{\mathcal{D}}{c_p} \frac{\partial^2 \bar{c}_\alpha}{\partial x_i \partial x_i} \\ & + \left(\frac{D_T}{\rho_o c_p} + \alpha_T \frac{\rho_o k T_o}{nm_\alpha m_\beta} \mathcal{P} \frac{\mathcal{D}}{c_p} \right) \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial x_i \partial x_i} + \left(D_A + \alpha_T \frac{\rho_o k T_o}{nm_\alpha m_\beta} \frac{\kappa_\pi}{p_o} \frac{\mathcal{D}}{c_p} \right) \frac{\partial^2 \bar{\Pi}_\beta}{\partial x_i \partial x_i}; \end{aligned} \quad (3.3.23)$$

onde:

$$D_T = \frac{\lambda}{\rho_o c_p}, \quad (3.3.24)$$

$$D_A = \frac{\varsigma}{\rho_o c_p}. \quad (3.3.25)$$

Da equação (3.3.17), com a substituição do valor de (3.3.19):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\Pi}_\beta}{\partial t} = & \left(D_B + \rho_o \mathcal{N} \mathcal{D} \frac{\alpha_T}{T_o} c_\alpha^\circ (1 - c_\alpha^\circ) \right) \frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial x_i \partial x_i} + \rho_o \mathcal{N} \mathcal{D} \frac{\partial^2 \bar{c}_\alpha}{\partial x_i \partial x_i} + \left(\frac{D_B}{\rho_o c_p} \right. \\ & \left. + \rho_o \mathcal{N} \mathcal{D} \mathcal{P} \right) \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial x_i \partial x_i} - \frac{1}{3} \rho_o (1 - c_\alpha^\circ) \frac{k T_o}{m_\beta} \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i} + \left(D_C + \rho_o \mathcal{N} \mathcal{D} \frac{\kappa_\Pi}{p_o} \right) \frac{\partial^2 \bar{\Pi}_\beta}{\partial x_i \partial x_i} - \omega_r \bar{\Pi}_\beta; \end{aligned} \quad (3.3.26)$$

onde:

$$D_B = \frac{1}{3} (\lambda_\beta^T - \lambda_\beta^R), \quad (3.3.27)$$

$$D_C = \frac{1}{3} (\varsigma_\beta^T - \varsigma_\beta^R), \quad (3.3.28)$$

$$\mathcal{N} = \frac{1}{3} \left[(M_\beta^R - M_\beta^T) - \frac{k T_o}{m_\beta} \right]. \quad (3.3.29)$$

3.4. Solução das Equações de Campo no Espaço de Fourier-Laplace:

As equações de campo linearizadas para flutuações macroscópicas (3.3.18), (3.3.19), (3.3.21), (3.3.23) e (3.3.26) formam um sistema de equações diferenciais com cinco incógnitas que está sujeito às seguintes condições iniciais: $\varphi(\mathbf{r}, 0)$, $c_\alpha(\mathbf{r}, 0)$, $p(\mathbf{r}, 0)$, $v_i(\mathbf{r}, 0)$ e $\Pi_\beta(\mathbf{r}, 0)$. Como veremos neste ítem, a solução deste sistema torna-se mais fácil no espaço de Fourier-Laplace.

Sabemos que a transformada de Fourier $F(\mathbf{q}, t)$ da função $F(\mathbf{x}, t)$ é dada por:

$$F(\mathbf{q}, t) = \int_V F(\mathbf{x}, t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} d\mathbf{x} \quad (3.4.1)$$

e que desta definição derivam-se as seguintes propriedades:

$$\int_V \frac{\partial F(\mathbf{x}, t)}{\partial x_i} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} d\mathbf{x} = -iq_i F(\mathbf{q}, t). \quad (3.4.2)$$

e

$$\int_V \frac{\partial^2 F(\mathbf{x}, t)}{\partial x_i \partial x_i} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} d\mathbf{x} = -q^2 F(\mathbf{q}, t). \quad (3.4.3)$$

Aplicando-se a transformada de Fourier no sistema de equações temos:

Das equações (3.3.23) e (3.4.3):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial t} = & - \left(D_T + \mathcal{A} \mathcal{B} \frac{\mathcal{D}}{c_p} \right) q^2 \bar{\varphi} - \mathcal{B} \frac{\mathcal{D}}{c_p} q^2 \bar{c}_\alpha \\ & - \left(\frac{D_T}{\rho_o c_p} + \mathcal{B} \frac{\mathcal{D}}{c_p} \mathcal{P} \right) q^2 \bar{p} - \left(D_A + \mathcal{B} \frac{\mathcal{D}}{c_p} \frac{\kappa_\pi}{p_o} \right) q^2 \bar{\Pi}_\beta; \end{aligned} \quad (3.4.4)$$

onde:

$$\mathcal{A} = \frac{\alpha_T}{T_o} c_\alpha^\circ (1 - c_\alpha^\circ), \quad (3.4.5)$$

$$\mathcal{B} = \frac{\alpha_T \rho_o k T_o}{n m_\alpha m_\beta}, \quad (3.4.6)$$

Das equações (3.3.19) e (3.4.3):

$$\frac{\partial \bar{c}_\alpha}{\partial t} = -\mathcal{D} \left[\mathcal{A} q^2 \bar{\varphi} + q^2 \bar{c}_\alpha + \mathcal{P} q^2 \bar{p} + \frac{\kappa_\pi}{p_o} q^2 \bar{\Pi}_\beta \right]; \quad (3.4.7)$$

Das equações (3.3.18) e (3.4.2):

$$\frac{1}{T_o} \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial t} - \frac{\rho_o}{n} \left(\frac{1}{m_\alpha} - \frac{1}{m_\beta} \right) \frac{\partial \bar{c}_\alpha}{\partial t} - \left(\frac{1}{\rho_o c_p T_o} - \frac{1}{p_o} \right) \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} = \bar{v}; \quad (3.4.8)$$

onde \bar{v} é definido como a velocidade longitudinal $\bar{v} = -iq_i \bar{v}_i$.

Substituindo na equação (3.4.8), os valores encontrados para as derivadas temporais da temperatura reduzida φ e concentração do componente monoatômico c_α , equações (3.4.4) e (3.4.7) respectivamente, obtemos:

$$\frac{\partial \bar{p}}{\partial t} = -\mathcal{F}q^2\bar{\varphi} - \mathcal{G}q^2\bar{c}_\alpha - \left(\frac{\mathcal{F}}{\rho_\circ c_p} + \mathcal{G} \frac{\kappa_p}{p_\circ} \right) q^2\bar{p} + \frac{\rho_\circ c_p T_\circ p_\circ}{p_\circ - \rho_\circ c_p T_\circ} \bar{v} - \left(\frac{D_A}{T_\circ} - \mathcal{G} \frac{\kappa_\Pi}{p_\circ} \right) q^2 \bar{\Pi}_\beta; \quad (3.4.9)$$

onde:

$$\mathcal{F} = \left[-\frac{D_T}{T_\circ} - \mathcal{A} \frac{\mathcal{B}}{T_\circ} \frac{\mathcal{D}}{c_p} + \frac{\rho_\circ}{n} \left(\frac{m_\alpha - m_\beta}{m_\alpha m_\beta} \right) \mathcal{A} \mathcal{D} \right] \frac{\rho_\circ c_p T_\circ p_\circ}{p_\circ - \rho_\circ c_p T_\circ}, \quad (3.4.10)$$

$$\mathcal{G} = \frac{\mathcal{D}}{n m_\alpha m_\beta} \left[-\frac{\alpha_T \rho_\circ k}{c_p} + \rho_\circ (m_\alpha - m_\beta) \right] \frac{\rho_\circ c_p T_\circ p_\circ}{p_\circ - \rho_\circ c_p T_\circ}. \quad (3.4.11)$$

Das equações (3.3.21), (3.4.2) e (3.4.3):

$$\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial t} = \frac{1}{\rho_\circ} i q_i \bar{p} - D_V q^2 \bar{v}_i + \frac{1}{\rho_\circ} i q_i \bar{\Pi}_\beta; \quad (3.4.12)$$

multiplicanda por $(-i q_i)$ chegamos a:

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_\circ} q^2 \bar{p} - D_V q^2 \bar{v} + \frac{1}{\rho_\circ} q^2 \bar{\Pi}_\beta; \quad (3.4.13)$$

Das equações (3.3.26) e (3.4.3):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\Pi}_\beta}{\partial t} = & - \left(D_B + \rho_\circ \mathcal{N} \mathcal{D} \frac{\alpha_T}{T_\circ} c_\alpha^\circ (1 - c_\alpha^\circ) \right) q^2 \bar{\varphi} - \rho_\circ \mathcal{N} \mathcal{D} q^2 \bar{c}_\alpha \\ & - \left(\frac{D_B}{\rho_\circ c_p} + \rho_\circ \mathcal{N} \mathcal{D} \mathcal{P} \right) q^2 \bar{p} + \frac{1}{3} \rho_\circ (1 - c_\alpha^\circ) \frac{k T_\circ}{m_\beta} \bar{v} - \left(D_C + \rho_\circ \mathcal{N} \mathcal{D} \frac{\kappa_\Pi}{p_\circ} \right) q^2 \bar{\Pi}_\beta - \omega_r \bar{\Pi}_\beta; \end{aligned} \quad (3.4.14)$$

As equações (3.4.4), (3.4.7), (3.4.9), (3.4.13) e (3.4.14) formam um sistema que pode ser representado em termos da transformada espacial de Fourier da seguinte forma:

$$\frac{\partial \bar{\Psi}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = -\mathbf{M}(\mathbf{q}) \bar{\Psi}(\mathbf{q}, t). \quad (3.4.15)$$

onde a matriz $\mathbf{M}(\mathbf{q})$ é formada pelos coeficientes das variáveis $\bar{\varphi}$, \bar{c}_α , \bar{p} , \bar{v} e $\bar{\Pi}_\beta$, equação (3.4.16):

$$M(q) = \begin{pmatrix} \left(D_T + AB\frac{D}{c_p}\right)q^2 & B\frac{D}{c_p}q^2 & \left(\frac{D_T}{\rho_0 c_p} + B\frac{D}{c_p}\mathcal{P}\right)q^2 & 0 & \left(D_A + B\frac{D}{c_p}\frac{\kappa_{\Pi}}{p_0}\right)q^2 \\ \mathcal{A}Dq^2 & Dq^2 & D\mathcal{P}q^2 & 0 & D\frac{\kappa_{\Pi}}{p_0}q^2 \\ \mathcal{F}q^2 & \mathcal{G}q^2 & \left(\frac{\mathcal{F}}{\rho_0 c_p} + \frac{\mathcal{G}\kappa_p}{p_0}\right)q^2 & -\frac{\rho_0 c_p T_0 p_0}{p_0 - \rho_0 c_p T_0} & \left(-\frac{D_A}{T_0} + \mathcal{G}\frac{\kappa_{\Pi}}{p_0}\right)q^2 \\ 0 & 0 & -\frac{q^2}{\rho_0} & D_V q^2 & -\frac{q^2}{\rho_0} \\ \left(\rho_0 \mathcal{A}D\mathcal{N} + D_B\right)q^2 & \rho_0 D\mathcal{N}q^2 & \left(\frac{D_B}{\rho_0 c_p} + \rho_0 D\mathcal{N}\mathcal{P}\right)q^2 & \frac{\rho_0}{3}(1 - c_{\alpha}^{\circ})\frac{kT_0}{m_{\beta}} & \rho_0 D\mathcal{N}\frac{\kappa_{\Pi}}{p_0}q^2 + D_C q^2 + \omega_r \end{pmatrix} \quad (3.4.16)$$

e

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = \begin{pmatrix} \bar{\varphi}(\mathbf{q}, t) \\ \bar{c}_\alpha(\mathbf{q}, t) \\ \bar{p}(\mathbf{q}, t) \\ \bar{v}(\mathbf{q}, t) \\ \bar{\Pi}_\beta(\mathbf{q}, t) \end{pmatrix} \quad (3.4.17)$$

Aplicando a transformada de Laplace na equação (3.4.15) obtemos:

$$[s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\mathbf{q})]\bar{\Psi}(\mathbf{q}, s) = \bar{\Psi}(\mathbf{q}, 0) \quad (3.4.18)$$

onde \mathbf{I} é a matriz identidade e a transformada de Laplace de $\Psi(\mathbf{q}, t)$ é dada por:

$$\bar{\Psi}(\mathbf{q}, s) = \int_0^\infty \Psi(\mathbf{q}, t)e^{-st} dt \quad (3.4.19)$$

e s é a variável da transformada de Laplace.

Resolvendo a equação (3.4.19) para $\bar{\Psi}(\mathbf{q}, s)$, multiplicando este resultado por $\bar{\Psi}^*(\mathbf{q}, 0)$ e tomando a média sobre o conjunto de valores de estados iniciais do sistema, pela hipótese de Regressão de Onsager temos:

$$\langle \delta\Psi_\alpha(\mathbf{q}, s)\delta\Psi_\beta^*(\mathbf{q}, 0) \rangle = [s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\mathbf{q})]_{\alpha\gamma}^{-1} \langle \delta\Psi_\gamma(\mathbf{q}, 0)\delta\Psi_\beta^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \quad (3.4.20)$$

Pela transformada de Fourier:

$$\langle \delta\Psi_\gamma(\mathbf{q}, 0)\delta\Psi_\beta^*(\mathbf{q}, 0) \rangle = \int_V \int_V \langle \delta\Psi_\gamma(\mathbf{x}, 0)\delta\Psi_\beta(\mathbf{x}', 0) \rangle \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')] d\mathbf{x}d\mathbf{x}'; \quad (3.4.21)$$

no limite para \mathbf{q} tendendo a zero, temos:

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \langle \delta\Psi_\gamma(\mathbf{q}, 0)\delta\Psi_\beta^*(\mathbf{q}, 0) \rangle = V^2 \langle \delta\Psi_\gamma\delta\Psi_\beta \rangle. \quad (3.4.22)$$

A média temporal do lado direito da equação (3.4.22) pode ser substituída pela média estatística sobre o conjunto utilizando a hipótese ergódica.

Das equações (3.2.48), (3.2.49), (3.2.50) e (3.4.22) obtemos:

$$\langle \delta\varphi(\mathbf{q}, 0)\delta\varphi^*(\mathbf{q}, 0) \rangle = V \frac{kT_0^2}{\rho_0 c_p}, \quad (3.4.23)$$

$$\langle \delta c_\alpha(\mathbf{q}, 0)\delta c_\alpha^*(\mathbf{q}, 0) \rangle = V \frac{n \rho_\alpha \rho_\beta c_\alpha^\circ (1 - c_\alpha^\circ)}{\rho_0^2 n_\alpha n_\beta}, \quad (3.4.24)$$

$$\langle \delta p(\mathbf{q}, 0)\delta p^*(\mathbf{q}, 0) \rangle = V \rho_0 k T_0 v_0^2; \quad (3.4.25)$$

onde v_0 é a velocidade adiabática do som:

$$v_0 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{s, c_\alpha}^{1/2} = \sqrt{c_p T_0 \left[\frac{m_\beta c_\alpha^\circ + m_\alpha (1 - c_\alpha^\circ)}{(3/2)m_\beta c_\alpha^\circ + 3m_\alpha (1 - c_\alpha^\circ)} \right]}. \quad (3.4.26)$$

Como mostrado no primeiro ítem deste capítulo, o fator de estrutura dinâmica $S(q, \omega)$ é dado por:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \sum_A \sum_B \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \Psi_A} \right) \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \Psi_B} \right) Re \left[\langle \delta \Psi_A(\mathbf{q}, s = i\omega) \delta \Psi_B^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \right]; \quad (3.1.4)$$

onde ϵ é função da temperatura reduzida φ , da concentração do componente monoatômico c_α e da pressão p , ou seja, $\epsilon = \epsilon(\varphi, c_\alpha, p)$ e portanto representa:

$$\begin{aligned} S(q, \omega) = & \frac{1}{\pi} Re \left\{ \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi} \right)_{p, c_\alpha}^2 \langle \delta \varphi(\mathbf{q}, s = i\omega) \delta \varphi^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \right. \\ & + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{\varphi, c_\alpha} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi} \right)_{p, c_\alpha} \left[\langle \delta p(\mathbf{q}, s = i\omega) \delta \varphi^*(\mathbf{q}, 0) \rangle + \langle \delta \varphi(\mathbf{q}, s = i\omega) \delta p^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \right] \\ & + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{\varphi, c_\alpha} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c_\alpha} \right)_{p, \varphi} \left[\langle \delta p(\mathbf{q}, s = i\omega) \delta c_\alpha^*(\mathbf{q}, 0) \rangle + \langle \delta c_\alpha(\mathbf{q}, s = i\omega) \delta p^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \right] \\ & + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi} \right)_{p, c_\alpha} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c_\alpha} \right)_{p, \varphi} \left[\langle \delta \varphi(\mathbf{q}, s = i\omega) \delta c_\alpha^*(\mathbf{q}, 0) \rangle + \langle \delta c_\alpha(\mathbf{q}, s = i\omega) \delta \varphi^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \right] \\ & + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c_\alpha} \right)_{p, \varphi}^2 \langle \delta c_\alpha(\mathbf{q}, s = i\omega) \delta c_\alpha^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \\ & \left. + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{\varphi, c_\alpha}^2 \langle \delta p(\mathbf{q}, s = i\omega) \delta p^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \right\}. \quad (3.4.27) \end{aligned}$$

De (3.1.1) obtemos as derivadas parciais da constante dielétrica ϵ :

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi}\right)_{p,c_\alpha} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{p,c_\alpha} = -\frac{n_\alpha \alpha_\alpha + n_\beta \alpha_\beta}{T_0} \quad (3.4.28)$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c_\alpha}\right)_{\varphi,p} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c_\alpha}\right)_{T,p} = -\frac{\rho_0^2}{nm_\alpha m_\beta}(\alpha_\alpha - \alpha_\beta) \quad (3.4.29)$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_{\varphi,c_\alpha} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_{T,c_\alpha} + \frac{1}{\rho_0 c_p} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_{p,c_\alpha} = -\frac{n_\alpha \alpha_\alpha + n_\beta \alpha_\beta}{\rho_0 v_0^2}. \quad (3.4.30)$$

Das equações (3.4.20) a (3.4.22) temos:

$$\langle \delta \varphi(\mathbf{q}, s) \delta \varphi(\mathbf{q}, 0) \rangle = [s\mathbf{I} + M(\mathbf{q})]_{\varphi\varphi}^{-1} V \frac{kT_0^2}{\rho_0 c_p}, \quad (3.4.31)$$

$$\langle \delta c_\alpha(\mathbf{q}, s) \delta c_\alpha(\mathbf{q}, 0) \rangle = [s\mathbf{I} + M(\mathbf{q})]_{c_\alpha c_\alpha}^{-1} V \frac{nm_\alpha m_\beta c_\alpha^\circ (1 - c_\alpha^\circ)}{\rho_0^2}, \quad (3.4.32)$$

$$\langle \delta p(\mathbf{q}, s) \delta p(\mathbf{q}, 0) \rangle = [s\mathbf{I} + M(\mathbf{q})]_{pp}^{-1} V \rho_0 k T_0 v_0^2, \quad (3.4.33)$$

$$\langle \delta \varphi(\mathbf{q}, s) \delta c_\alpha(\mathbf{q}, 0) \rangle = [s\mathbf{I} + M(\mathbf{q})]_{\varphi c_\alpha}^{-1} V \frac{nm_\alpha m_\beta c_\alpha^\circ (1 - c_\alpha^\circ)}{\rho_0^2}, \quad (3.4.34)$$

$$\langle \delta c_\alpha(\mathbf{q}, s) \delta \varphi(\mathbf{q}, 0) \rangle = [s\mathbf{I} + M(\mathbf{q})]_{c_\alpha \varphi}^{-1} V \frac{kT_0^2}{\rho_0 c_p}, \quad (3.4.35)$$

$$\langle \delta \varphi(\mathbf{q}, s) \delta p(\mathbf{q}, 0) \rangle = [s\mathbf{I} + M(\mathbf{q})]_{\varphi p}^{-1} V \frac{nm_\alpha m_\beta c_\alpha^\circ (1 - c_\alpha^\circ)}{\rho_0^2}, \quad (3.4.36)$$

$$\langle \delta p(\mathbf{q}, s) \delta \varphi(\mathbf{q}, 0) \rangle = [s\mathbf{I} + M(\mathbf{q})]_{p\varphi}^{-1} V \rho_0 k T_0 v_0^2, \quad (3.4.37)$$

$$\langle \delta p(\mathbf{q}, s) \delta c_\alpha(\mathbf{q}, 0) \rangle = [s\mathbf{I} + M(\mathbf{q})]_{pc_\alpha}^{-1} V \frac{kT_0^2}{\rho_0 c_p}, \quad (3.4.38)$$

$$\langle \delta c_\alpha(\mathbf{q}, s) \delta p(\mathbf{q}, 0) \rangle = [s\mathbf{I} + M(\mathbf{q})]_{c_\alpha p}^{-1} V \rho_0 k T_0 v_0^2, \quad (3.4.39)$$

Capítulo 4

APLICAÇÕES E CONCLUSÕES

Como vimos este trabalho tem por objetivo prever o comportamento da luz de um laser que é espalhada após atravessar uma mistura binária de gases monoatômicos e poliatômicos. Os dois constituintes devem obedecer ao modelo de *esfera rígida* cujo potencial de interação é simples e bastante conhecido: não inclui nenhum tipo de força de atração entre as moléculas. Devido à simetria esférica, os centros de massa e gravidade das partículas são coincidentes. O gás monoatômico deve ser formado por partículas que se encaixem no modelo de esferas lisas e perfeitamente elásticas, possuindo dessa forma apenas o movimento translacional. O gás poliatômico deve ser constituído por moléculas esféricas perfeitamente elásticas e rugosas.

No modelo de esferas rugosas, durante a colisão as moléculas aderem umas às outras sem que haja deslizamentos, de tal modo que as velocidades relativas dos pontos que entram em contato, que em geral não é a mesma, é revertida pelo impacto. A energia de deformação é totalmente convertida em energia de translação e rotação.

Outro requisito a ser observado está ligado à razão entre os calores específicos γ definida por:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (4.1)$$

onde c_p é o calor específico a pressão constante, definido em (3.2.29) e c_v é o calor específico a volume constante. γ deve ser igual a 5/3 para o gás monoatômico e 4/3 para o gás poliatômico.

Estas condições são satisfeitas no caso do gás monoatômico pelos gases nobres: hélio (He), neônio (Ne), argônio (Ar), criptônio (Kr) e xenônio (Xe). E no caso dos gases poliatômicos temos o metano (CH_4), o tetrafluoreto de carbono (CF_4) e o metano-deuterado (CD_4).

Para maior facilidade na análise dos resultados introduzimos um parâmetro adimensional ligado ao tempo de relaxação interna da mistura, dado por:

$$y = \frac{\omega_r}{v_o q} \quad (4.2)$$

onde ω_r é a frequência de relaxação da pressão dinâmica dada pela expressão (2.3.54), v_o é a velocidade adiabática do som dada por (3.4.26) e q é o módulo do vetor de espalhamento (1.1.41).

Este parâmetro dá uma ordem de grandeza da razão entre o comprimento de onda da luz incidente λ^I e o livre caminho médio l das partículas constituintes da mistura.

Para $y \ll 1$ o modelo hidrodinâmico não é adequado para descrever o espalhamento, uma vez que o livre caminho médio das partículas constituintes do gás é muito maior que o comprimento de onda da luz incidente o que significa que o meio não pode mais ser considerado como contínuo.

Quando $y \gg 1$ o espectro da luz espalhada pode ser determinado a partir das equações de campo da termodinâmica usual de misturas. Neste caso o espectro é constituído por três picos bem definidos (veja figura 4.1).

O pico central I_R está ligado a processos térmicos e é conhecido como pico de Rayleigh, contém efeitos combinados de flutuações da entropia à pressão constante e flutuações da concentração (difusão térmica, dissipação térmica). Os dois picos simétricos ao central e de menor intensidade I_B estão ligados a processos mecânicos e são conhecidos como picos de Brillouin. Relacionam-se com as flutuações de pressão à entropia constante e tem um espectro de frequência associado com ondas de som ou fônons (ondas térmicas, ondas sonoras). Este par de linhas é alargado por processos dissipativos na mistura os quais levam à atenuação do

som. A existência destas linhas é devida à propagação de ondas em direção oposta mas com a mesma velocidade.

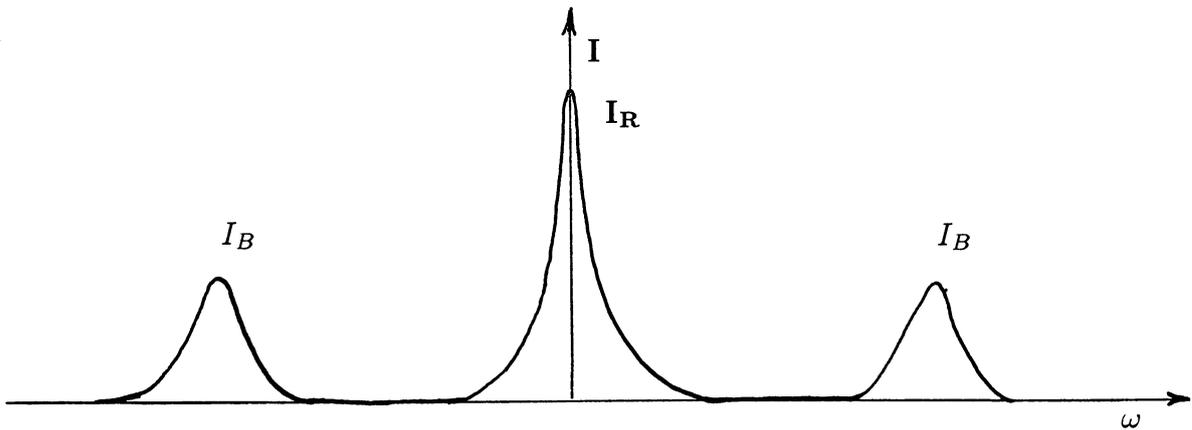


Figura 4.1 - Distribuição espectral da luz espalhada.

A razão entre as intensidades integradas da linha central e do par Brillouin é dada por:

$$\frac{I_o}{2I_1} = \gamma - 1 \quad (4.3)$$

onde I_o e I_1 são respectivamente as áreas sob as curvas I_R e I_B .

Na mistura em questão, o tempo de evolução e decaimento das flutuações em torno do equilíbrio pode ser descrito pelas equações linearizadas da teoria termodinâmica dos processos irreversíveis, vistas no capítulo anterior.

Quando $y \sim 1$ podem ocorrer desvios no comportamento hidrodinâmico e, neste caso, a teoria hidrodinâmica usual não mais proporciona uma boa descrição do espectro da luz espalhada. Desenvolvemos neste trabalho um modelo hidrodinâmico estendido para obtermos uma descrição mais precisa do espectro nesta região. Este modelo parte do pressuposto de que a frequência de relaxação interna ω_r é a única que decai lentamente, e portanto, é a única que influencia a distribuição espectral da luz espalhada. Antes de aplicarmos este modelo devemos analisar se, na mistura de gases escolhida, a frequência de relaxação interna ω_r é realmente bem menor que a frequência de relaxação da velocidade relativa dos dois constituintes ω_u e que a frequência de relaxação do tensor pressão ω_c , dadas por:

$$\omega_u = \frac{\rho k T}{n m_\alpha m_\beta \mathcal{D}} \quad \omega_c = \frac{p}{\eta} \quad (4.4)$$

Caso ω_u ou ω_c possuam valores próximos a ω_r o modelo hidrodinâmico estendido proposto neste trabalho torna-se inválido, e para descrever essa situação será necessário uma nova teoria que inclua outros campos. Tais campos seriam a velocidade de cada um dos componentes da mistura, ou equivalentemente, a velocidade da mistura e a velocidade relativa $V_i = v_i^\alpha - v_i^\beta$, no caso de $\omega_u \simeq \omega_r$ ou tensores de pressões parciais p_{ij}^α e p_{ij}^β no caso em que ω_c decaia lentamente a ponto de seus efeitos alterarem a distribuição espectral da luz espalhada.

As figuras 4.2 a 4.4 mostram um estudo comparativo de diversos valores das frequências de relaxação ω_r , ω_u e ω_c como função da fração molar do constituinte monoatômico ($x = \frac{n_\alpha}{n}$) para as seguintes misturas binárias: $He - CH_4$, $Xe - CH_4$ e $Ne - CD_4$. A escolha destas três misturas não é aleatória, baseia-se na diferença existente entre os pesos moleculares dos constituintes. No primeiro caso temos o CH_4 com peso molecular muito maior que o do He , no segundo caso o constituinte monoatômico Xe é que tem maior peso molecular que o constituinte poliatômico CH_4 e no terceiro caso Ne e CD_4 possuem pesos moleculares equivalentes. Os dados característicos dos gases monoatômicos e poliatômicos estão no apêndice enquanto a temperatura foi estabelecida como 293 K e a pressão como 1,013 bar.

A figura 4.2 mostra a relação entre as frequências de relaxação ω_r , ω_u e ω_c para a mistura dos gases He e CH_4 . Nesta mistura razão entre as suas massas m_α/m_β é de 0.25. Observamos nesta figura que o modelo hidrodinâmico estendido proposto neste trabalho deve descrever muito bem o fenômeno de espalhamento de luz na região de baixa concentração de He , $x_{He} \rightarrow 0$, onde a frequência de relaxação ω_r possui valores muito menores que ω_u e ω_c . Com o aumento da concentração de He os valores das frequências ω_c e ω_u aproximam-se de ω_r , tornando-se também importantes. Notadamente ω_u atinge valores muito próximos de ω_r o que sugere que neste caso as velocidades dos componentes da mistura devem ser considerados como novos campos básicos em uma outra teoria. Comportamento semelhante é esperado para outras misturas onde o componente poliatômico tenha peso molecular bem maior que o componente monoatômico.

No outro caso extremo, na mistura de Xe com CH_4 , quando temos o componente monoatômico com peso molecular bem maior que o poliatômico, a razão m_α/m_β é

igual a 8.20. Como mostrado na figura 4.3 temos um comportamento bem diferente para as freqüências de relaxação. Na região de pequena concentração de Xe o modelo hidrodinâmico estendido proposto neste trabalho não tem nenhuma validade visto que a freqüência de relaxação devida a velocidade relativa dos dois constituintes ω_u é tão importante quanto a freqüência de relaxação interna ω_r . A medida que a concentração de Xe aumenta o valor de ω_u cresce rapidamente perdendo sua importância na região de máxima concentração de Xe . Porém os valores da freqüência de relaxação ω_c , altos na região de baixa concentração de Xe , decaem rapidamente a medida que a concentração de Xe aumenta estabilizando-se em valores médios quando esta concentração chega em torno de 50 %. Esta é melhor região para aplicarmos o nosso modelo hidrodinâmico, porém, os resultados obtidos devem ser apenas razoáveis. Resultados melhores seriam obtidos por uma teoria que considere a velocidade de cada um dos componentes como campos básicos aplicada na região de baixa concentração de Xe ou por uma teoria que considere os tensores parciais de pressão como campos básicos aplicada na região de alta concentração de Xe .

A figura 4.4 mostra a evolução das freqüências de relaxação em relação à concentração de Ne em uma mistura de Ne com CD_4 , caso em que os pesos moleculares dos componentes são bastante próximos, a razão m_α/m_β é de 1.01. Nota-se que a freqüência de relaxação da velocidade relativa ω_u tem o mesmo comportamento e valores próximos dos apresentados pela freqüência de relaxação interna ω_r o que indica que o modelo hidrodinâmico estendido não trará resultados satisfatórios para qualquer concentração do componente monoatômico. Mesmo um modelo mais completo, que considere também as velocidades dos componentes como campos básicos, aplicado na região de maior concentração do componente poliatômico não teria grande sucesso, pois, mesmo nesta região, a freqüência de relaxação do tensor pressão ω_c tem valores próximos a ω_u , e portanto, também deveria ser considerada. Trata-se do caso mais difícil de ser representado, envolvendo o maior número de campos para sua melhor definição.

As figuras 4.5 a 4.9 mostram o espectro da luz espalhada para as misturas comentadas anteriormente, segundo as previsões da teoria hidrodinâmica estendida. Como não há dados experimentais para espectros de luz espalhada para misturas binárias de gases

monoatômicos e poliatômicos comparamos os resultados como os obtidos segundo a teoria hidrodinâmica usual. Chamamos de teoria hidrodinâmica usual a que utiliza apenas 6 campos básicos (densidade, concentração, velocidade e temperatura) para descrever o estado macroscópico da mistura. Nesta teoria a pressão dinâmica do componente poliatômico é considerada como sendo um termo constitutivo que pode ser obtido da equação (2.3.53) através de uma iteração Maxwelliana (comentada no segundo capítulo). Neste caso obtemos:

$$\Pi_\beta = -\frac{1}{3} \frac{p_\beta}{\omega_r} \frac{\partial v_i}{\partial x_i}. \quad (4.5)$$

Para podermos comparar os resultados das duas teorias os espectros são normalizados para áreas iguais utilizando-se a frequência reduzida $\omega^* = \frac{\omega}{v_o q}$, porém, a normalização entre os gráficos é arbitrária.

As figuras 4.5 e 4.6 e 4.7 são para misturas de He com CH_4 .

Na figura 4.5 são mostrados os espectros para a fração molar $x_{He} = 0.1$ e parâmetro $y = 1.0$. Podemos observar que, a teoria hidrodinâmica estendida proposta neste trabalho, fornece picos de Brillouin mais altos e mais deslocados que a teoria hidrodinâmica usual.

Na figura 4.6 a fração molar $x_{He} = 0.1$, mas o parâmetro $y = 0.5$. Neste caso é bem mais marcante a diferença entre as duas teorias, a hidrodinâmica usual revela-se totalmente imprópria pois os picos de Brillouin estão deslocados em direção ao centro a ponto de sobrepor-se ao pico de Rayleigh, enquanto que a hidrodinâmica estendida ainda mostra os três picos bem definidos. A conclusão tirada da análise conjunta das figuras 4.5 e 4.6 é de que a teoria hidrodinâmica estendida prediz melhor o comportamento do espectro da luz espalhada nos dois casos, porém é mais eficiente para valores de y próximos de 1.

Ainda para a mistura de He com CH_4 , a figura 4.7 mostra a comparação entre os espectros calculados a partir das teorias com 6 e 7 campos básicos para a fração molar $x_{He} = 0.9$ e parâmetro $y = 1.0$. Os resultados são praticamente idênticos e igualmente inválidos, como já havia sido previsto na análise da figura 4.2, pois nesta região há necessidade de uma teoria mais completa, que inclua as pressões parciais e velocidade da mistura como campos básicos, para que o espectro fique bem definido. Das figuras 4.5, 4.6 e 4.7 podemos

concluir que a teoria hidrodinâmica estendida apresenta resultados bem melhores que a teoria usual na região de pequena concentração do componente monoatômico quando a massa deste é bem menor que a do componente poliatômico. A medida que a concentração do componente monoatômico cresce os resultados da teoria hidrodinâmica estendida aproximam-se dos resultados da hidrodinâmica usual, que não fornece uma boa descrição do fenômeno nessa região.

A figura 4.8 mostra que a diferença entre os resultados derivados da teoria estendida e usual é pequena para a mistura de Xe e CH_4 onde $x_{Xe} = 0.9$ e $y = 1.0$. Como já foi discutido anteriormente, quando o peso molecular do componente monoatômico da mistura é bem maior que o do componente poliatômico, precisamos aumentar o número de campos básicos para descrever o estado macroscópico da mistura.

Na figura 4.9 mostra os espectros de espalhamento para uma mistura de Ne com CD_4 onde $x_{Ne} = 0.1$ e $y = 1.0$. Observamos neste caso, onde o peso molecular do componente monoatômico é aproximadamente igual ao peso molecular do componente poliatômico, que a teoria hidrodinâmica estendida forma picos de Brillouin bem mais altos e mais deslocados. Não podemos afirmar com base na figura 4.4 que os resultados derivados da teoria estendida descrevem melhor o espectro que aqueles derivados da teoria usual. Tal afirmação só poderia ser feita após comparação dos resultados teóricos com dados experimentais, mas infelizmente, tais dados não são encontrados na literatura.

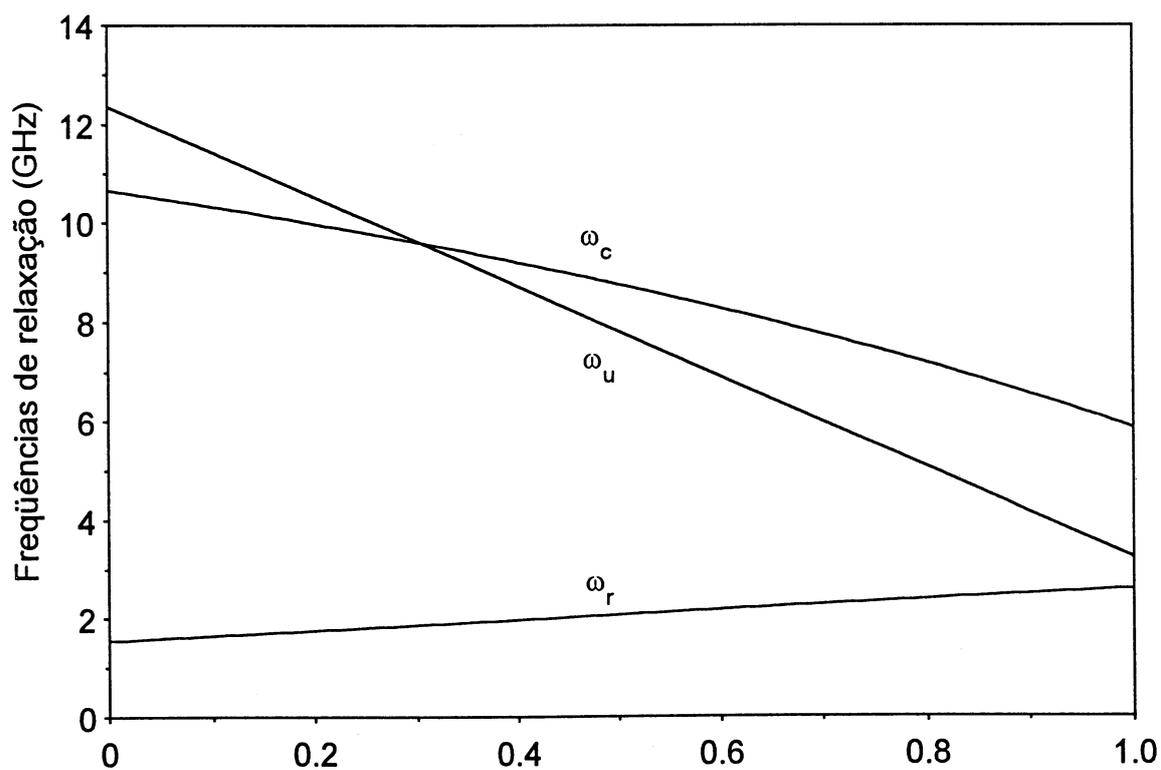
Finalmente deste estudo podemos concluir que, obedecendo-se a restrição de $y \sim 1$, a equação de relaxação da pressão dinâmica do constituinte poliatômico exerce uma grande influência nas misturas em que a concentração do gás poliatômico é maior que a do gás monoatômico, notadamente quando a massa do componente monoatômico é menor que a do componente poliatômico.

Para uma melhor descrição do fenômeno de espalhamento de luz em uma mistura binária de gases monoatômicos e poliatômicos, em trabalhos futuros, sugerimos uma ampliação dos campos básicos ou ainda considerar as temperaturas individualizadas para cada componente ao invés de considerar uma única temperatura para a mistura como neste trabalho.

Frequências de relaxação em relação à fração molar
do gás monoatômico para mistura de $He - CH_4$.

$$\frac{m_\alpha}{m_\beta} = 0.25$$

Mistura $He-CH_4$

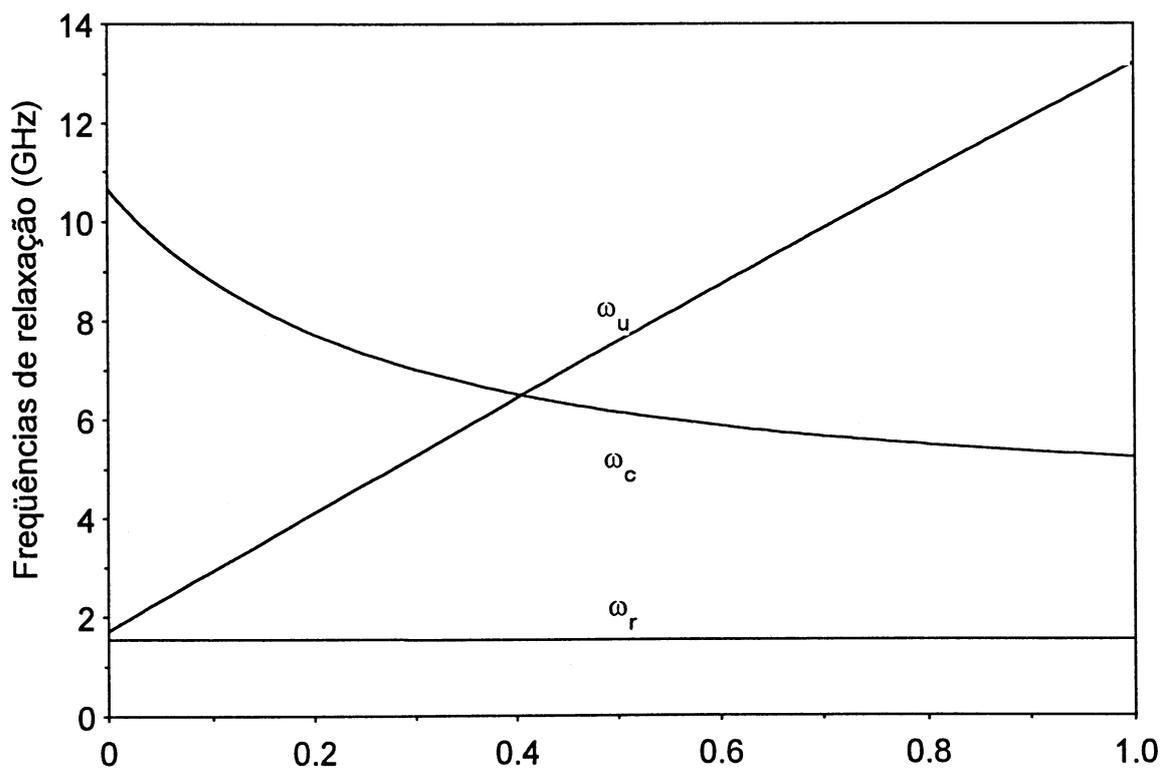


Fração molar do He
Figura 4.2

Frequências de relaxação em relação à fração molar
do gás monoatômico para mistura de Xe - CH₄.

$$\frac{m_\alpha}{m_\beta} = 8.20$$

Mistura Xe-CH₄

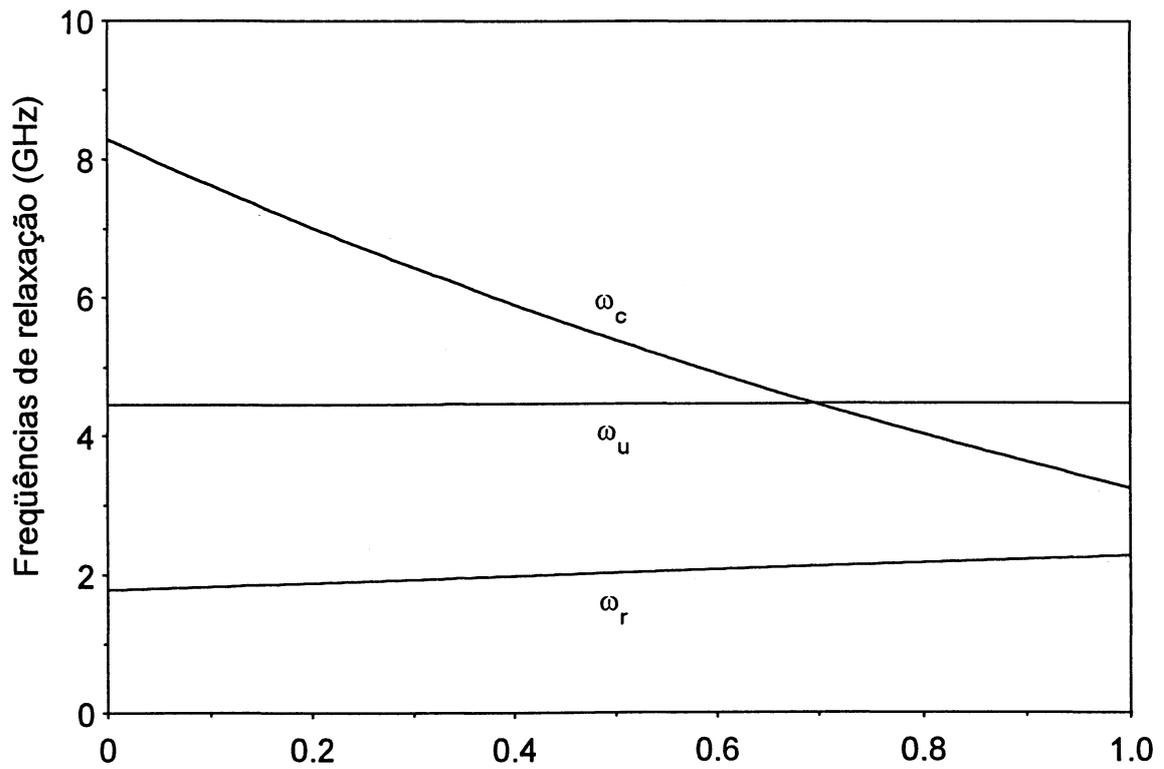


Fração molar de Xe
Figura 4.3

Frequências de relaxação em relação à fração molar
do gás monoatômico para mistura de $Ne - CD_4$.

$$\frac{m_\alpha}{m_\beta} = 1.01$$

Mistura $Ne-CD_4$



Fração molar do Ne
Figura 4.4

ESPECTRO DA LUZ ESPALHADA

Mistura He-CH₄

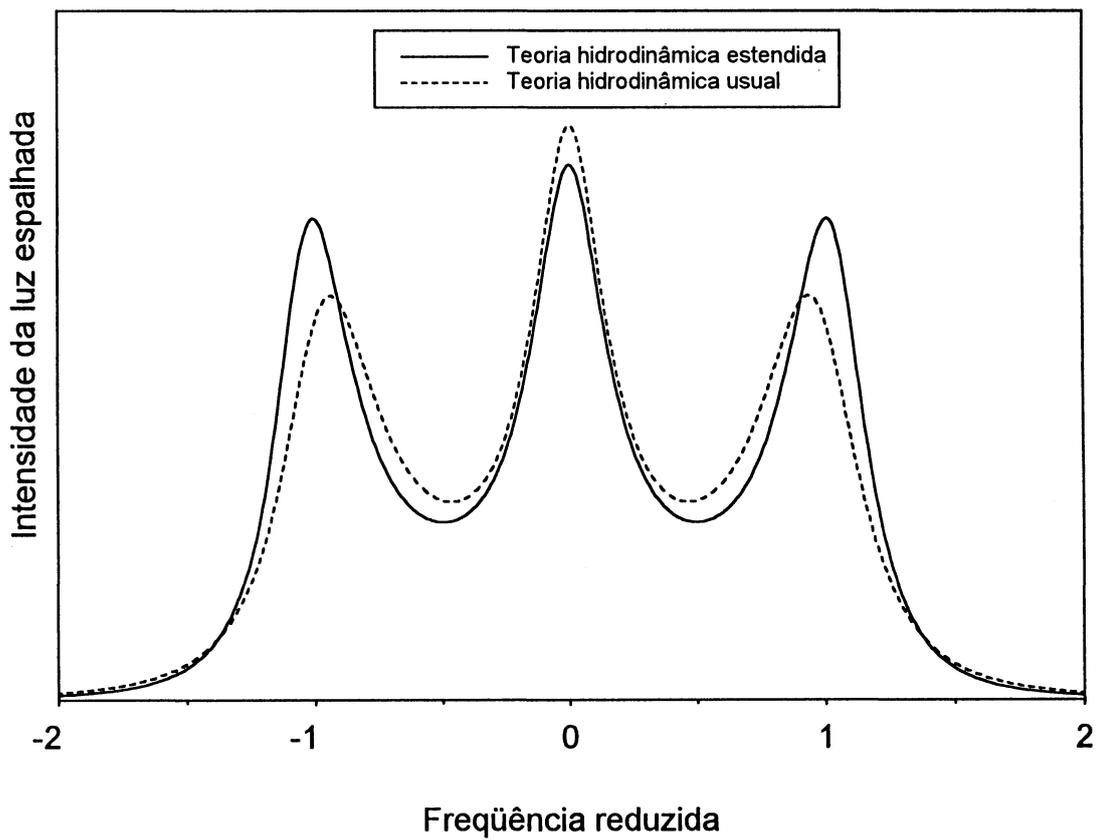


Figura 4.5

parâmetros $x_{He} = 0.1$ e $y = 1.0$.

$$\frac{m_\alpha}{m_\beta} = 0.25$$

ESPECTRO DA LUZ ESPALHADA

Mistura He-CH₄

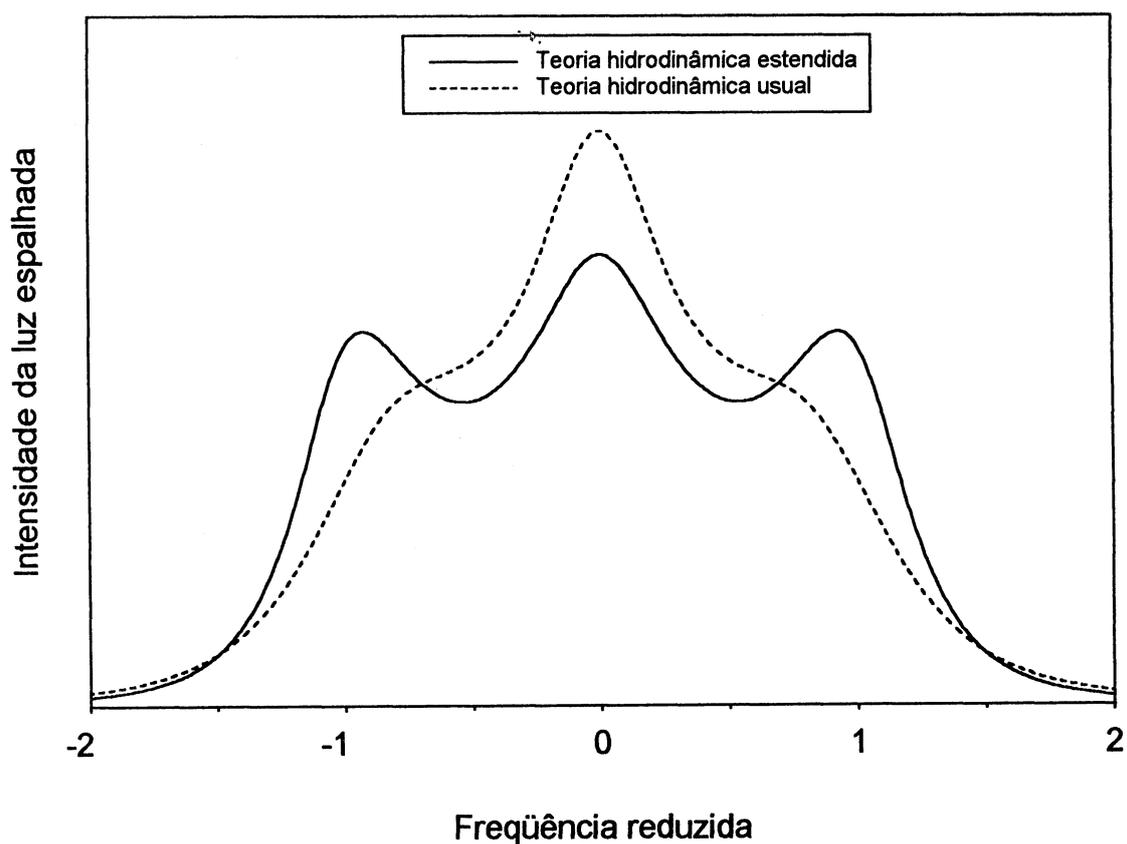


Figura 4.6

parâmetros $x_{He} = 0.1$ e $y = 0.5$.

$$\frac{m_\alpha}{m_\beta} = 0.25$$

ESPECTRO DA LUZ ESPALHADA

Mistura He-CH₄

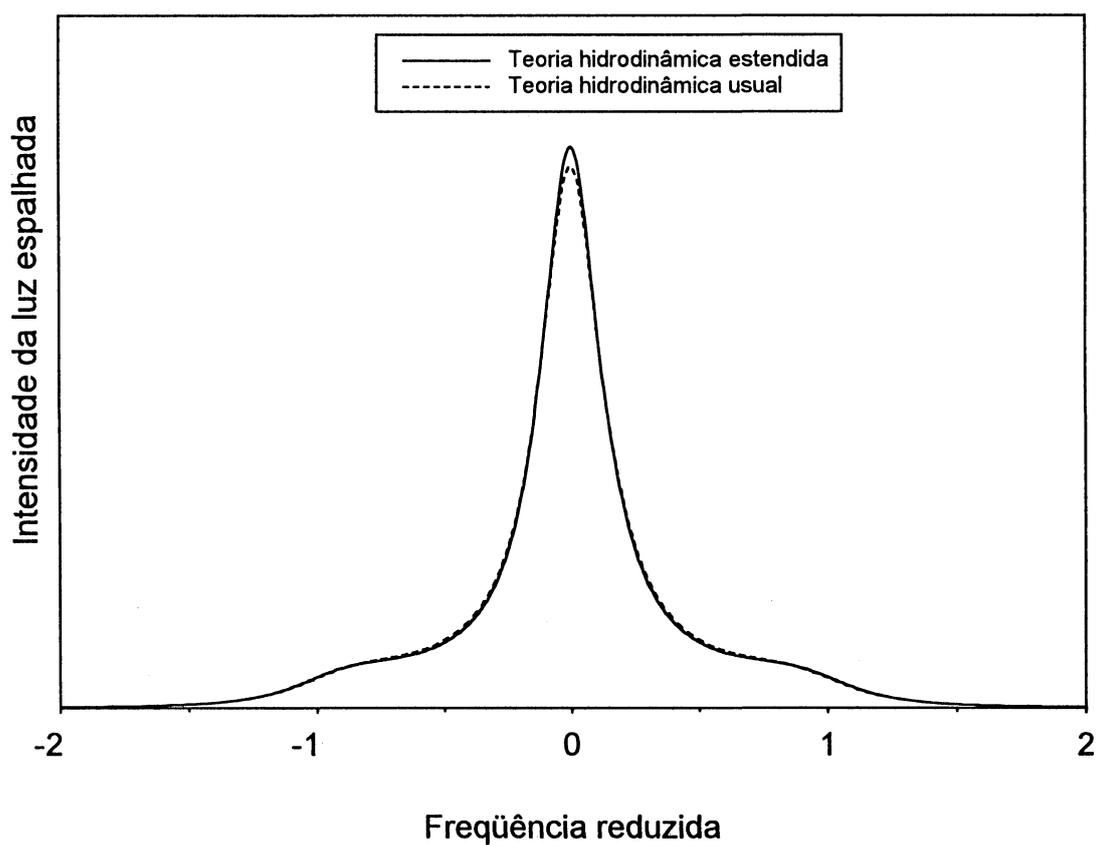


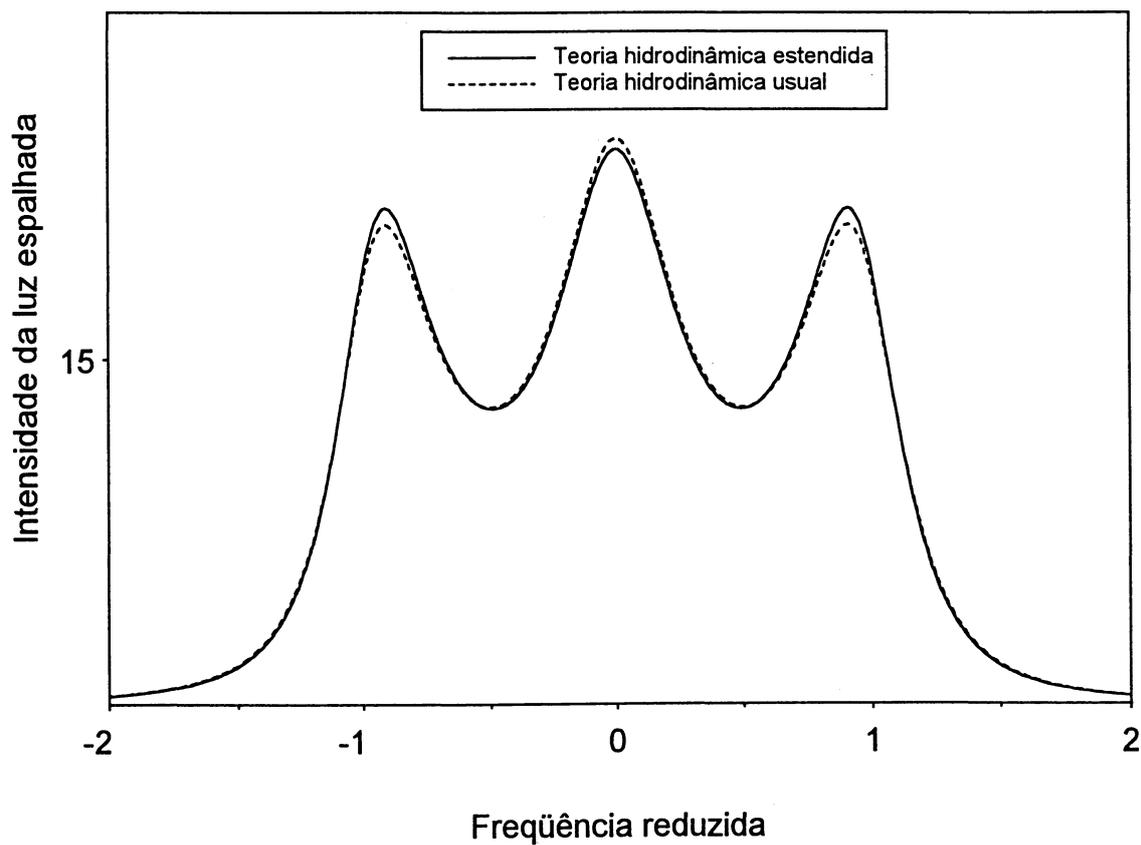
Figura 4.7

parâmetros $x_{He} = 0.9$ e $y = 1.0$.

$$\frac{m_{\alpha}}{m_{\beta}} = 0.25$$

ESPECTRO DA LUZ ESPALHADA

Mistura Xe-CH₄



Frequência reduzida
 Figura 4.8

parâmetros $x_{Xe} = 0.9$ e $y = 1.0$.

$$\frac{m_{\alpha}}{m_{\beta}} = 8.20$$

ESPECTRO DA LUZ ESPALHADA

Mistura Ne-CD₄

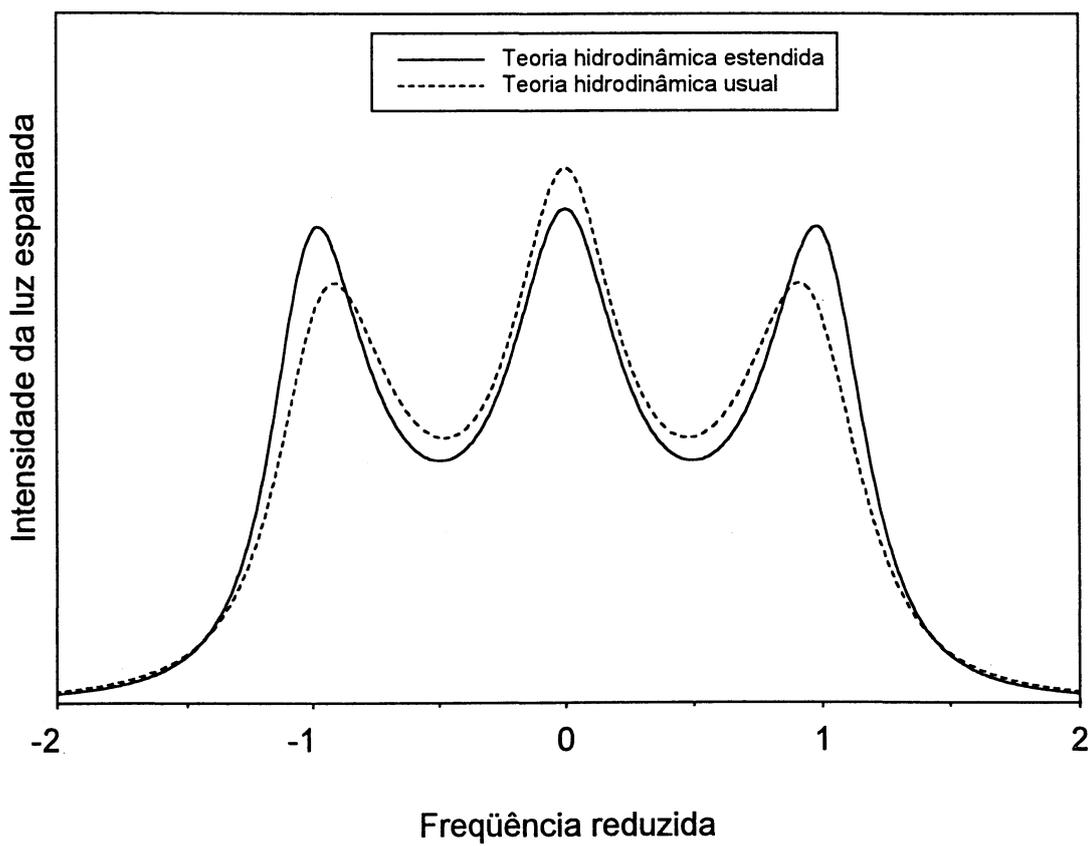


Figura 4.9

parâmetros $x_{Ne} = 0.1$ e $y = 1.0$.

$$\frac{m_{\alpha}}{m_{\beta}} = 1.01$$

APÊNDICE

DADOS CARACTERÍSTICOS

Neste trabalho, para obter os resultados apresentados, utilizamos temperatura (T) de 293 K e pressão (p) de 1.013 bar enquanto que os componentes monoatômicos (indicados pelo índice α) e poliatômicos (indicados pelo índice β) da mistura são caracterizados pelos dados, baseados nas referências [20], [27] e [28], apresentados na tabela abaixo:

	m massa ($10^{-26} kg$)	a diâmetro ($10^{-10} m$)	α polarizabilidade ($10^{-40} Cm^2/V$)	κ_β momento de inércia adimensional
<i>He</i>	0.66	2.16	0.227	-
<i>Ne</i>	3.35	2.56	0.436	-
<i>Ar</i>	6.63	3.64	1.81	-
<i>Kr</i>	13.92	4.15	2.741	-
<i>Xe</i>	21.80	4.90	4.460	-
<i>CH₄</i>	2.66	4.12	2.885	0.048
<i>CD₄</i>	3.33	4.08	2.802	0.075
<i>CF₄</i>	14.61	5.04	4.270	0.109

BIBLIOGRAFIA

- [1] Jackson, J.D., *Eletrodinâmica Clássica*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 2^a edição, 1983.
- [2] Mountain, R.D., Deutch, J.M., *Light Scattering from Binary Solutions*, J. Chem. Phys. **50** (1969), 1103-1108.
- [3] de Groot, S.R., Mazur, P., *Non-Equilibrium Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1969.
- [4] Cohen, C., Sutherland, J.W.H., Deutch, J.M., *Hydrodynamic Correlation Functions for Binary Mixtures*, Phys. Chem. Liq., **2** (1971) 213-235.
- [5] Clark, N.A., *Inelastic Light Scattering from Density Fluctuations in Dilute Gases. II. Nonhydrodynamic Behavior of a Binary Gas Mixture*, Phys. Rev. A, **12** (1975) 2092-2105.
- [6] Letamendia, L., Chabrat, J.P., Nouchi, G., Rouch, J., Vaucamps, C., Chen, S.-H., *Light-Scattering Studies of Moderately Dense Gas Mixtures: Hydrodynamic Regime*, Phys. Rev. A **24** (1981) 1574-1590.
- [7] Johnson, E.A., *Light-Scattering Predictions in the Two-Temperature Regime for Disparate-Mass Gas Mixtures*, Phys. Rev. A, **27** (1983) 1146-1156.
- [8] Goebel, C.J., Harris, S.M., Johnson, E.A., *Two-Temperature Disparate-Mass Gas Mixtures: A Thirteen Moment Description*, Phys. Fluids, **19** (1976) 627-635.
- [9] Marques Jr., W., *Rayleigh-Brillouin Light Scattering in Binary Mixtures of Monatomic Gases: The Role of the Interparticle Function in the Two-Fluid Theory*, Continuum Mech.

Thermodyn. (a ser publicado)

- [10] Goldman, E., Sirovich, L., *Equations for Gas Mixtures*, Phys. Fluids, **10** (1967) 1928-1940.
- [11] Stegeman, G.I.A., Gornall, W.S., Volterra, V., Stoicheff, B.P., *Brillouin Scattering and Dispersion and Attenuation of Hypersonic Thermal Waves in Liquid Carbon Tetrachloride*, J. Acoust. Soc. Am., **49** (1971) 979-993.
- [12] Mountain, R.D., *Spectral Distribution of Scattered Light in a Simple Fluid*. Rev. Modern Phys. **38** (1966), 205-214.
- [13] Mountain, R.D., *Thermal Relaxation and Brillouin Scattering in Liquids*, J. Res. Natl. Bur. Stand., **70 A** (1966), 207-220.
- [14] Mountain, R.D., *Density Fluctuations in Fluids Having an Internal Degree of Freedom*, J. Res. Natl. Bur. Stand., **72 A** (1968), 95-100.
- [15] Desai, R.C., Kapral, R., *Translational Hydrodynamics and Light Scattering from Molecular Fluids*, Phys. Rev. A, **6** (1972) 2377-2390.
- [16] Hammond Jr., C.M., Wiggins, T.A., *Rayleigh-Brillouin Scattering from Methane*, J. Chem. Phys., **65** (1976) 2788-2793.
- [17] Marques Jr., W., Kremer, G.M., *Spectral Distribution of Scattered Light in Polyatomic Gases*, Phys. A, **197** (1993) 352-363.
- [18] Marques Jr., W., *Berechnung von Streuspektren in Mischungen einatomiger idealer Gase*. Tese de Doutorado, Tu Berlim 1993.
- [19] Alves, G.M., Kremer, G.M. *Classical Kinetic Theory for Binary Mixtures of Monatomic and Polyatomic Gases*. J. Non-Equilib. Thermodyn. **17** (1992), 171-182.

-
- [20] Alves, G.M., Kremer, G.M. *Kinetic Theory for Binary Mixtures of Monatomic and Polyatomic Gases*, Phys. A, **192** (1993) 63-84.
- [21] Alves, S.R., Kremer, G.M., *Light Scattering from Density Fluctuations in Dense Monatomic Gases*. Physica A **164** (1990), 759-771.
- [22] Berne, B.J., Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*. Wiley, New York, 1976.
- [23] Born, M., *Optik*, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [24] Kremer, G.M., *Kinetic Theory of a Rarefied Gas of Rough Spheres*. Revista Bras. de Física **17** (1987), 370-386.
- [25] Kremer, G.M., Kai, L., Marques Jr., W., *Thermodynamics of Binary Mixtures of Molecular and Noble Gases*. Continuum Mech. Thermodyn. **4** (1992), 37-57.
- [26] Pathria, R.K., *Statistical Mechanics*, Pergamon Press, 1984, Ontario, 1984.
- [27] Rodbard, M.G., Kremer, G.M., *Kinetic Theory for Mixtures of Polyatomic Gases of Rough Spherical Molecules*, Phys. Fluids A, **2** (1990) 1269-1280.
- [28] *Handbook of Chemistry and Physics*, editor R.C. Weast, CRC Press, Boca Raton, 1988.