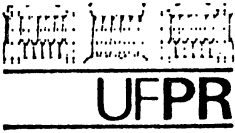


GISELLE MUNHOZ ALVES

**TEORIA CINÉTICA PARA UMA MISTURA
BINÁRIA DE GASES MONOATÔMICOS
E POLIATÔMICOS RAREFEITOS**

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

**CURITIBA
1991**



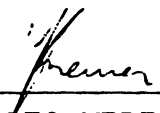
ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DA SRTa. GISELLE MUNHOZ ALVES

TÍTULO DA TESE: "Teoria Cinética para Misturas Binárias de Gases Monoatômicos e Poliatômicos Rarefeitos"

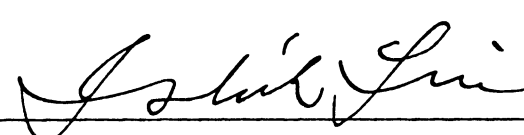
Em sessão pública de defesa de tese, iniciada às quinze horas e trinta minutos, nesta data, após um seminário sobre o assunto da tese e arguição pela banca, esta decidiu atribuir Conceito A.

Curitiba, 29 de agosto de 1991.

Banca Examinadora:



Prof. GILBERTO MEDEIROS KREMER
Presidente/Orientador - UFPR



Prof. I-SHIH LIU
Instituto de Matemática/UFPR



Prof. JOSE ANTONIO SALVADOR
Instituto de Matemática/UFPR

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Gilberto Medeiros Kremer pela atenção, dedicação e paciência.

Aos meus amigos da Universidade pelo incentivo, carinho e amizade.

Ao meu irmão Marco pelo auxílio técnico na parte de softwares.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Dedico este trabalho aqueles que sempre estiveram ao meu lado me incentivando. À minha família: Antonio, Marlena e Marco.

RESUMO

Desenvolvemos uma teoria cinética para uma mistura binária de gases monoatômicos e poliatômicos rarefeitos. As partículas do gás monoatômico foram caracterizadas por esferas perfeitamente rígidas, elásticas e lisas, enquanto que as moléculas do gás poliatômico por esferas perfeitamente rígidas, elásticas e rugosas. No método de Grad caracterizamos inicialmente o estado macroscópico da mistura através de 29 campos escalares de densidades parciais, velocidades parciais, tensores pressão parciais, fluxos de calor translacional parciais e fluxo de calor rotacional parcial. Os coeficientes de transporte da mistura (difusão, fator de termo-difusão, condutividade térmica, viscosidade volumétrica e cisalhante) foram obtidos através de um procedimento conhecido como iteração Maxwelliana. No método de Chapman-Enskog caracterizamos a mistura por 6 campos escalares de densidade, concentração do constituinte monoatômico, velocidade e temperatura da mistura. Através da segunda aproximação para a função de distribuição, determinamos os coeficientes de transporte da mistura. Como aplicação, comparamos os coeficientes de transporte determinados pelo método de Grad com resultados experimentais e ainda com os coeficientes obtidos através do método de Chapman-Enskog.

ABSTRACT

A kinetic theory for a binary mixture of rarefied monatomic and polyatomic gases is developed. The particles of the monatomic gas are characterized by perfectly smooth, elastic and rigid spheres, while the molecules of the polyatomic gas by perfectly rough, elastic and rigid spheres. We characterize a macroscopic state of the mixture by 29 basic fields of the partial densities, partial velocities, partial pressure tensors, partial translational heat fluxes and partial rotational heat flux. In the method of moments of Grad, the transport coefficients (diffusion, thermal-diffusion factor, thermal conductivity, shear and volume viscosities) are obtained from an iterative scheme akin to the Maxwellian iteration method. In the method of Chapman-Enskog we characterize a mixture by 6 fields of density, concentration of the monatomic gas, velocity and temperature of the mixture. The transport coefficients in this method are derived from the second approximation of the distribution function. We compare the transport coefficients obtained by the method of Grad with experimental data and with those from the Chapman-Enskog method.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	01
2 - FUNDAMENTOS DA TEORIA CINÉTICA	04
2.1 - Conceitos Básicos.....	04
2.2 - Dinâmica da Colisão Binária.....	06
2.2.1 - Colisão Monoatômico-Monoatômico	07
2.2.2 - Colisão Poliatômico-Poliatômico	07
2.2.3 - Colisão Monoatômico-Poliatômico	10
2.3 - A Equação de Boltzmann.....	11
2.4 - A Equação de Transporte	15
3 - O MÉTODO DE GRAD	19
3.1 - A Teoria de 29 Campos	19
3.1.1 - Campos Básicos e Definições	19
3.1.2 - Equações de Balanço	21
3.1.3 - Funções de Distribuição	24
3.1.4 - Termos Constitutivos.....	29
3.2 - A Teoria de 6 Campos	31
3.2.1 - Equações de Balanço	32
3.2.2 - Iteração Maxwelliana.....	35
3.2.3 - Os Termos Constitutivos e os Coeficientes de Transporte	37
4 - O MÉTODO DE CHAPMAN-ENSKOG	42
4.1 - Definições Básicas.....	42
4.2 - Funções de Distribuição	43
4.3 - A Equação de Boltzmann e as Leis de Conservação	44
4.4 - As Funções Φ_α e Φ_β	47
4.5 - Os Termos Constitutivos e os Coeficientes de Transporte	52
5 - RESULTADOS E CONCLUSÕES	56
5.1 - O Método de Grad.....	56
5.2 - O Método de Chapman-Enskog.....	60
5.3 - Discussões	61
APÊNDICES	71
A1 - Fórmulas Empregadas no Cálculo dos Termos Constitutivos	71
A2 - Cálculo de um Termo Constitutivo.....	72
A3 - Força Generalizada de Difusão	74
A4 - A Entropia.....	75
BIBLIOGRAFIA	81

LISTA DE FIGURAS

2.1: Potencial de Esfera Rígida	5
2.2: (a) Colisão $\alpha - \alpha$, (b) Colisão $\beta - \beta$, (c) Colisão $\alpha - \beta$,	8
2.3: (a) Geometria da colisão $\alpha - \alpha$, (b) Geometria da colisão $\alpha - \beta$	13
5.1: Coeficiente de difusão para misturas de gases-nobres com CH_4	62
5.2: Coeficiente de difusão para misturas de gases-nobres com CF_4	63
5.3: Coeficiente de difusão para misturas de gases-nobres com CD_4	63
5.4: Fator de termo-difusão para misturas de gases-nobres com CH_4	64
5.5: Fator de termo-difusão para misturas de gases-nobres com CF_4	64
5.6: Fator de termo-difusão para misturas de gases-nobres com CD_4	65
5.7: Coeficiente de viscosidade volumétrica para misturas de gases-nobres com CH_4 ..	65
5.8: Coeficiente de viscosidade volumétrica para misturas de gases-nobres com CF_4 ..	66
5.9: Coeficiente de viscosidade volumétrica para misturas de gases-nobres com CD_4 ..	66
5.10: Coeficiente de viscosidade cisalhante para misturas de gases-nobres com CH_4 ...	67
5.11: Coeficiente de viscosidade cisalhante para misturas de gases-nobres com CF_4 ...	67
5.12: Coeficiente de viscosidade cisalhante para misturas de gases-nobres com CD_4 ...	68
5.13: Coeficiente de condutividade térmica para misturas de gases-nobres com CH_4 ..	68
5.14: Coeficiente de condutividade térmica para misturas de gases-nobres com CF_4 ...	69
5.15: Coeficiente de condutividade térmica para misturas de gases-nobres com CD_4 ..	69
5.16: Desvio da viscosidade cisalhante para misturas de gases-nobres com CH_4 e CF_4	70
5.17: Desvio da condutividade térmica para He - CH_4 , Ne - CH_4 e Ar - CH_4	70

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A teoria cinética como ciência moderna surgiu em meados do século XIX, e entre os principais fundadores destacam-se Maxwell e Boltzmann. A lei de distribuição das velocidades moleculares de um gás em um estado de equilíbrio foi determinada em 1859 por Maxwell. Sete anos mais tarde, dedicou-se ao estudo de um gás em um estado não uniforme e escolheu um modelo molecular cuja força variava inversamente com a quinta potência da distância (moléculas Maxwellianas). Desta maneira, Maxwell conseguiu contornar um grave problema: este modelo não necessitava do conhecimento da função de distribuição. Assim, o primeiro a determinar teoricamente os coeficientes de viscosidade, condutividade térmica e difusão de gases foi Maxwell.

Porém, o objetivo ainda era o de descrever um estado qualquer do gás e para isso ser possível, o conhecimento da função de distribuição é indispensável. Em 1872 Boltzmann estabeleceu que qualquer função de distribuição deveria satisfazer uma determinada equação íntegro-diferencial (que posteriormente ficou conhecida como equação de Boltzmann) independente do estado em que o gás se encontrava. A partir daí várias tentativas foram feitas para resolver esta equação. Lorentz obteve sucesso para o caso especial de uma mistura onde as massas moleculares de um componente eram desprezíveis em relação ao outro (teoria de elétrons). Depois, Hilbert tentou através de aproximações sucessivas para a função de distribuição (originalmente, isto foi proposto por Maxwell) para o caso específico de esferas rígidas, mas não obteve êxitos.

Em 1911 David Enskog concluiu que um gradiente de temperatura provocaria uma difusão em uma mistura de gases cuja composição era uniforme e um ano mais tarde ele calculou o coeficiente de termo-difusão para um gás do tipo elétron-fon. Enskog foi o primeiro a fazer uma previsão teórica sobre este tipo de fenômeno de transporte, que mais tarde veio a ser utilizado para separar isótopos em uma mistura.

Mas a solução geral da equação de Boltzmann permanecia ainda desconhecida, até que em 1916 Sydney Chapman, adotando o método de Maxwell das equações de transferência,

conseguiu obter a segunda aproximação para a função de distribuição. Os coeficientes de viscosidade e condutividade térmica foram expressos como a razão entre dois determinantes infinitos. No ano seguinte, tomando como base os trabalhos de Hilbert das aproximações sucessivas, Enskog obteve a partir da equação de Boltzmann a função de distribuição e assim conseguiu determinar os coeficientes de viscosidade, condutividade térmica e difusão para gases puros e misturas.

Embora os métodos desenvolvidos por Chapman e Enskog se baseassem em fundamentos diferentes (Chapman usou a equação de transferência de Maxwell e Enskog tomou como ponto de partida a equação de Boltzmann) os resultados obtidos pelos dois, independentemente, foram rigorosamente iguais (vide por exemplo [1]).

Em 1949 Harold Grad [2] usou uma expansão em velocidades através dos polinômios de Hermite para exprimir a função de distribuição e caracterizou um gás monoatômico através de 20 campos escalares, conhecidos como os momentos da função de distribuição. Com este procedimento, Grad obteve a primeira aproximação para os coeficientes de viscosidade e condutividade térmica calculados anteriormente por Chapman e Enskog.

É com base nos métodos de Chapman-Enskog e Grad que iremos desenvolver uma teoria cinética para uma mistura binária de gases monoatômicos e poliatômicos rarefeitos. Para os dois tipos de moléculas assumiremos que o potencial de interação é do tipo de esfera rígida, o qual não admite nenhum tipo de força de atração entre as moléculas.

No capítulo 2 mostraremos as equações de impacto para cada tipo de colisão. Esta descrição foi baseada em dois modelos distintos: caracterizamos a partícula monoatômica por uma esfera perfeitamente elástica e lisa, e a poliatômica por uma esfera perfeitamente elástica e rugosa. A diferença entre os dois modelos (lisa/rugosa) reside no fato que as moléculas poliatômicas possuem energia interna relacionada aos graus de liberdade rotacional e/ou vibracional, e isto deve ser analisado.

O modelo de esfera rugosa foi proposto inicialmente por Bryan em 1894, porém quem o utilizou pela primeira vez no método de Chapman-Enskog foi Pidduck [3]. Por ser de simetria esférica com os centros de massa e gravidade coincidentes, este modelo é o mais simples de todos, para este caso particular, pois não há necessidade de se introduzir outras variáveis para especificar a orientação da molécula no espaço.

No modelo de Bryan quando duas moléculas colidem, uma se adere à outra sem que haja deslizamentos, de tal modo que a velocidade relativa dos pontos que entram em contato (em geral a velocidade destes pontos não é a mesma) é revertida pelo impacto. Assim, a energia de deformação é totalmente convertida em energia de translação e rotação.

Portanto, com estes modelos é possível escrever as equações de impacto para cada tipo de colisão, levando em conta as particularidades de cada evento. Por exemplo: no caso dos gases poliatômicos o intercâmbio entre energia de translação e rotação não é instantâneo e este tempo introduzirá uma viscosidade volumétrica que se oporá ao movimento de expansão ou contração do gás. Por outro lado, a viscosidade cisalhante é caracterizada pela transferência de momento linear de uma camada do gás para outra. A analogia pode ser estendida à condutividade térmica e à difusão: estes processos são caracterizados pela transferência de energia e matéria, respectivamente.

Assim, os fenômenos de transporte podem ser vistos como fluxos generalizados de matéria, momento linear e energia, causados pelas respectivas forças generalizadas de gradientes de concentração, velocidade e temperatura. Todos estes processos refletem o efeito dos movimentos e interações moleculares.

Pode-se provar que os coeficientes de viscosidade, difusão e condutividade térmica são positivos. O mesmo não se pode afirmar sobre o coeficiente de termo-difusão. Este fenômeno aparece toda vez que tivermos uma mistura de gases de concentração uniforme submetida a um gradiente de temperatura, provocando assim, a difusão do constituinte mais pesado para as regiões onde a temperatura é menor.

O objetivo deste trabalho é determinar através da teoria cinética os coeficientes de transporte para uma mistura binária de gases monoatômicos e poliatômicos, e ainda comparar os resultados teóricos com valores experimentais .

Neste trabalho é usado a notação Cartesiana para tensores com a convenção de soma de Einstein. Além disso, usamos a seguinte definição:

– parênteses pontiagudos em torno dos índices representam a parte simétrica dos tensores em relação aos mesmos sem o traço:

$$t_{\langle ij \rangle} = \frac{1}{2}(t_{ij} + t_{ji}) - \frac{1}{3}t_{rr}\delta_{ij}.$$

Capítulo 2

FUNDAMENTOS DA TEORIA CINÉTICA

2.1 Conceitos Básicos:

Neste capítulo enfocaremos alguns conceitos básicos da teoria cinética. Para isso nos baseamos no trabalho desenvolvido por Chapman-Cowling [1] em 1939.

Os métodos da teoria cinética são muito valiosos para fornecer resultados de interesse prático, como são os coeficientes de transporte, ainda que para alguns tipos de moléculas os resultados obtidos provêm de modelos moleculares bastante simples, como o presente caso.

Os gases rarefeitos (ou ideais) são constituídos por um grande número de moléculas separadas por grandes distâncias em relação aos seus diâmetros, que se movem independentemente no interior de um recipiente. Assim, a trajetória de uma molécula somente será alterada quando esta colidir com outra molécula, ou eventualmente com as paredes do recipiente que as contêm.

Seja um gás ideal constituído de moléculas que serão caracterizadas por esferas rígidas de diâmetro a . Sob condições normais de temperatura e pressão ($T = 273,15\text{K}$ e $p = 1\text{ atm}$) um mol desse gás ocupa um volume de $2,24 \times 10^{-2}\text{m}^3$ e contém $6,022 \times 10^{23}$ moléculas. Dividindo o volume de um mol pelo número de moléculas encontraremos o volume ocupado por apenas uma molécula: $3,72 \times 10^{-26}\text{ m}^3$. Se considerarmos esse volume como o volume de um cubo, cada aresta terá $3,34 \times 10^{-9}\text{ m}$. A distância média entre os centros de duas moléculas vizinhas pode ser considerada igual a este valor.

Considere uma molécula que se move com uma velocidade relativa média \bar{g} . O volume descrito por este deslocamento é $\pi a^2 \bar{g}$ e o número médio de colisões entre pares de moléculas é denominado de *freqüência de colisões* ν :

$$\nu = n\pi a^2 \bar{g},$$

onde n é a densidade do número de moléculas do gás. Portanto, o tempo médio entre colisões sucessivas, que corresponde ao inverso da frequência pode ser expresso por:

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{n\pi a^2 \bar{v}}$$

O tempo médio é outro parâmetro que auxilia a caracterização do gás. Se o tempo de interação entre as moléculas durante a colisão τ_c for desprezível em relação ao tempo médio, podemos tratar o gás como ideal ou rarefeito.

O movimento entre colisões sucessivas de moléculas caracterizadas como esferas rígidas, não submetidas a campos de força, é livre de qualquer influência mútua. Cada molécula percorre um livre caminho médio entre duas colisões e esta distância será maior ou menor em função da densidade do gás. O livre caminho médio l é definido como o produto entre a velocidade média da molécula \bar{v} e o tempo entre duas colisões:

$$l = \bar{v} \tau.$$

É necessário também o conhecimento da interação entre as moléculas durante o processo da colisão. Não estamos interessados aqui em conhecer exatamente os detalhes da colisão. Os resultados experimentais indicam que a grandes distâncias, quando comparadas às dimensões moleculares, as moléculas exercem uma fraca força de atração sobre as outras, e a distâncias da ordem do diâmetro molecular elas se repelem violentamente. Assumiremos uma lei de interação e a conveniência dessa lei será testada comparando os resultados obtidos através dela com resultados experimentais.

Um dos primeiros e mais simples modelos é o da *esfera perfeitamente elástica, rígida e lisa*. O potencial de esfera rígida é bastante simples:

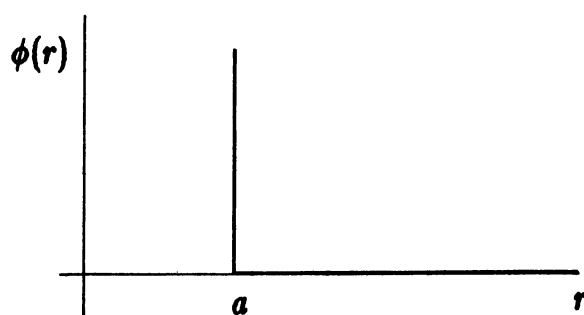


Fig. 2.1 Potencial de Esfera Rígida

$$\phi(r) = \begin{cases} 0, & \text{se } r > a; \\ \infty, & \text{se } r \leq a. \end{cases}$$

onde a é o diâmetro molecular. O impulso entre as duas esferas na colisão representa a força repulsiva entre as moléculas durante a colisão. Esta representação é apenas aproximada,

pois as moléculas apresentam estruturas eletrônicas complicadas. A interação molecular varia continuamente quando uma molécula se aproxima da outra. Quando consideramos o potencial de esfera rígida, ignoramos os efeitos das forças de atração.

Para podermos tratar um gás classicamente, através da mecânica newtoniana, devemos estar atentos aos limites de pressão e temperatura. Gases neutros submetidos a pressões de até 100 atmosferas podem ser considerados como ideais, pois neste caso as colisões ternárias são mínimas e seus efeitos desprezíveis em relação às colisões binárias. Além disso, em uma faixa de temperatura entre 50 e 100.000 K o gás pode ser tratado classicamente, pois os efeitos relativísticos e quânticos não são relevantes. Esses limites não são fixos. Devemos levar em conta a equação térmica de estado que relaciona a pressão à temperatura T e densidade ρ :

$$p = nkT = \rho \frac{k}{m} T.$$

onde k é a constante de Boltzmann e m a massa da molécula.

Entretanto, se o comprimento de onda de de Broglie de uma molécula for muito menor que a distância média entre as moléculas e ainda se a velocidade térmica média de uma molécula \bar{v} for muito menor que a velocidade da luz no vácuo, estaremos tratando seguramente de um caso clássico.

2.2 Dinâmica da Colisão Binária:

Na mistura em análise podem ocorrer três tipos de colisões binárias:

- (i) de uma partícula monoatômica com outra monoatômica;
- (ii) de uma molécula poliatômica com outra poliatômica e
- (iii) de uma partícula monoatômica com uma molécula poliatômica.

Como os modelos para os dois tipos de moléculas são diferentes (a partícula monoatômica é caracterizada por uma esfera rígida lisa e a molécula poliatômica por uma esfera rígida rugosa) é necessário estudarmos os três casos isoladamente. Quando uma partícula monoatômica colide com uma molécula poliatômica ou ainda com outra partícula monoatômica, a força que cada uma exerce sobre a outra é dirigida ao longo da linha que une os seus centros. É suposto que, quaisquer forças externas que agem nas moléculas são tão pequenas quando comparadas às que tomam lugar durante a colisão, que seus efeitos podem ser desprezados na dinâmica da colisão binária.

Para os nossos propósitos, a colisão binária estará suficientemente especificada quando determinarmos as velocidades finais das moléculas que colidem em função de suas respectivas velocidades iniciais. Então, o que precisamos fazer é estabelecer relações entre as velocidades pré e pós-colisionais.

Simplificaremos um pouco a notação: a velocidade final diferirá da inicial por um “'”, duas moléculas do mesmo tipo serão diferenciadas pelo índice “1” sobrescrito e a partícula monoatômica será caracterizada pelo índice α enquanto que a molécula poliatômica por β .

2.2.1 Colisão monoatômico - monoatômico: Seja a colisão de duas partículas monoatômicas α e α^1 com massas m_α , diâmetros a_α e velocidades pré e pós-colisionais $(\mathbf{c}_\alpha, \mathbf{c}_\alpha^1)$ e $(\mathbf{c}'_\alpha, \mathbf{c}'_\alpha^1)$, respectivamente. Na figura (2.2a) \mathbf{k}_α é um vetor unitário que bissecta o ângulo formado pelas velocidades relativas, denominado de vetor de colisão ou apsidal:

$$\mathbf{k}_\alpha = \frac{\mathbf{g}_\alpha - \mathbf{g}'_\alpha}{|\mathbf{g}_\alpha - \mathbf{g}'_\alpha|}, \quad (2.2.1)$$

onde $\mathbf{g}_\alpha, \mathbf{g}'_\alpha$ são as velocidades relativas lineares antes e depois da colisão, respectivamente:

$$\mathbf{g}_\alpha = \mathbf{c}_\alpha^1 - \mathbf{c}_\alpha, \quad \mathbf{g}'_\alpha = \mathbf{c}'_\alpha^1 - \mathbf{c}'_\alpha. \quad (2.2.2)$$

Com base na conservação do momento linear e da energia, respectivamente, as seguintes relações são válidas:

$$\mathbf{c}_\alpha + \mathbf{c}_\alpha^1 = \mathbf{c}'_\alpha + \mathbf{c}'_\alpha^1, \quad (2.2.3)$$

$$g_\alpha = g'_\alpha. \quad (2.2.4)$$

Como os módulos das velocidades relativas \mathbf{g}_α e \mathbf{g}'_α são iguais, e se \mathbf{k}_α bissecta estas velocidades, então é possível escrever:

$$\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha = -\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}'_\alpha = \mathbf{k}'_\alpha \cdot \mathbf{g}'_\alpha, \quad (2.2.5)$$

ou ainda:

$$\mathbf{g}_\alpha - \mathbf{g}'_\alpha = 2\mathbf{k}_\alpha (\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha) = -2\mathbf{k}_\alpha (\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}'_\alpha). \quad (2.2.6)$$

A combinação de (2.2.6) com a equação (2.2.3) fornece as relações entre as velocidades finais em função das velocidades iniciais:

$$\mathbf{c}'_\alpha = \mathbf{c}_\alpha - \mathbf{k}_\alpha (\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha), \quad (2.2.7)$$

$$\mathbf{c}'_\alpha^1 = \mathbf{c}_\alpha^1 + \mathbf{k}_\alpha (\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha). \quad (2.2.8)$$

Neste caso, para qualquer colisão direta com velocidades iniciais $(\mathbf{c}_\alpha, \mathbf{c}_\alpha^1)$, velocidades finais $(\mathbf{c}'_\alpha, \mathbf{c}'_\alpha^1)$ e vetor de colisão \mathbf{k}_α , há sempre uma colisão inversa com velocidades iniciais $(\mathbf{c}'_\alpha, \mathbf{c}'_\alpha^1)$, velocidades finais $(\mathbf{c}_\alpha, \mathbf{c}_\alpha^1)$, e vetor de colisão $-\mathbf{k}_\alpha$.

2.2.2 Colisão poliatômico - poliatômico: Vamos considerar agora a colisão de duas moléculas poliatômicas de massas m_β , diâmetros a_β e momentos de inércia I_β . Antes

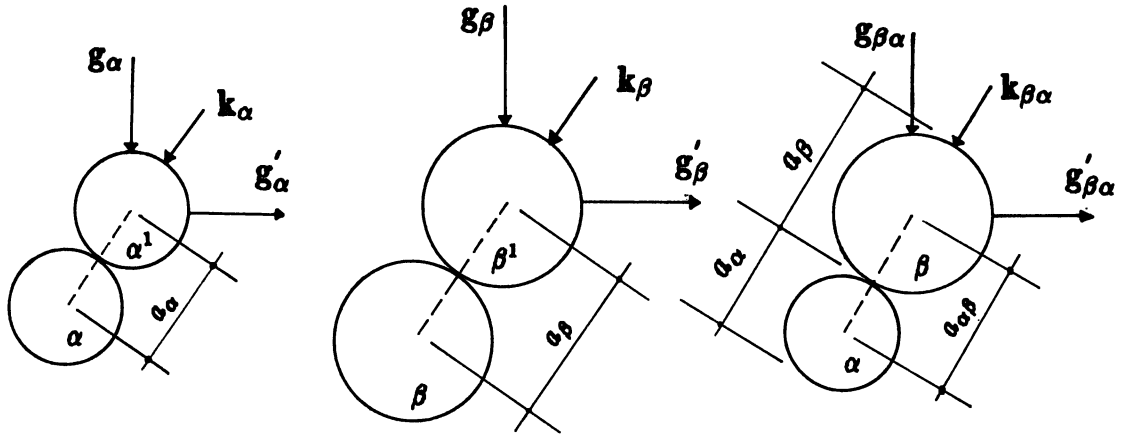


Fig. 2.2: a) Colisão $\alpha - \alpha$ b) Colisão $\beta - \beta$ c) Colisão $\alpha - \beta$

da colisão, as velocidades lineares e angulares das duas moléculas são denotadas por $(c_\beta, c_\beta^1, w_\beta, w_\beta^1)$ e após a colisão por $(c'_\beta, c_\beta^{1'}, w'_\beta, w_\beta^{1'})$.

Na figura (2.2b) k_β é um vetor unitário na direção da linha que une os centros das duas moléculas β e β^1 :

$$k_\beta = \frac{g_\beta - g'_\beta}{|g_\beta - g'_\beta|}, \quad (2.2.9)$$

e g_β, g'_β são as velocidades relativas antes e após a colisão:

$$g_\beta = c_\beta^1 - c_\beta, \quad g'_\beta = c_\beta^{1'} - c'_\beta. \quad (2.2.10)$$

Podemos também definir o *momento de inércia adimensional* κ_β :

$$\kappa_\beta = \frac{4I_\beta}{m_\beta a_\beta^2}. \quad (2.2.11)$$

κ_β pode variar de zero, o que significa uma concentração de massa no centro da esfera, até $2/3$ que corresponde a uma concentração de massa na superfície da esfera.

Se J_β representar o impulso exercido na molécula β^1 pela molécula β durante a colisão, as equações de impacto serão:

$$m_\beta c'_\beta = m_\beta c_\beta - J_\beta, \quad (2.2.12)$$

$$m_\beta c_\beta^{1'} = m_\beta c_\beta^1 + J_\beta, \quad (2.2.13)$$

$$I_\beta w'_\beta = I_\beta w_\beta + \frac{a_\beta}{2} k_\beta \times J_\beta, \quad (2.2.14)$$

$$I_\beta \mathbf{w}_\beta^{1'} = I_\beta \mathbf{w}_\beta^1 + \frac{a_\beta}{2} \mathbf{k}_\beta \times \mathbf{J}_\beta. \quad (2.2.15)$$

Representaremos a velocidade relativa dos pontos das esferas que entram em contato antes da colisão por \mathbf{V}_β :

$$\mathbf{V}_\beta = \mathbf{c}_\beta - \frac{a_\beta}{2} \mathbf{k}_\beta \times \mathbf{w}_\beta - \mathbf{c}_\beta^1 - \frac{a_\beta}{2} \mathbf{k}_\beta \times \mathbf{w}_\beta^1. \quad (2.2.16)$$

No modelo de esfera rígida rugosa é suposto que a velocidade relativa dos pontos que entram em contato é revertida na colisão. Então, a velocidade final será:

$$\mathbf{V}_\beta = -\mathbf{V}'_\beta = -\mathbf{c}'_\beta + \frac{a_\beta}{2} \mathbf{k}_\beta \times \mathbf{w}'_\beta + \mathbf{c}_\beta^1 + \frac{a_\beta}{2} \mathbf{k}_\beta \times \mathbf{w}_\beta^1. \quad (2.2.17)$$

Se somarmos as equações (2.2.16) e (2.2.17) e simplificarmos o resultado com as equações de impacto, é possível escrever:

$$m_\beta \mathbf{V}_\beta = -\mathbf{J}_\beta + \frac{1}{\kappa_\beta} [(\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{J}_\beta) \mathbf{k}_\beta - \mathbf{J}_\beta]. \quad (2.2.18)$$

Para determinar o impulso basta multiplicar escalarmente esta equação por \mathbf{k}_β :

$$\mathbf{J}_\beta = -m_\beta \frac{\kappa_\beta}{(1 + \kappa_\beta)} \left[\mathbf{V}_\beta + \frac{1}{\kappa_\beta} \mathbf{k}_\beta (\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{V}_\beta) \right]. \quad (2.2.19)$$

Assim, as velocidades finais em função das iniciais são obtidas quando substituirmos o impulso nas equações de impacto (2.2.12)–(2.2.15):

$$\mathbf{c}'_\beta = \mathbf{c}_\beta + \frac{\kappa_\beta}{(1 + \kappa_\beta)} \left\{ \mathbf{g}_\beta - \frac{a_\beta}{2} \mathbf{k}_\beta \times (\mathbf{w}_\beta^1 + \mathbf{w}_\beta) + \frac{1}{\kappa_\beta} \mathbf{k}_\beta (\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{g}_\beta) \right\}, \quad (2.2.20)$$

$$\mathbf{c}_\beta^1 = \mathbf{c}_\beta^1 - \frac{\kappa_\beta}{(1 + \kappa_\beta)} \left\{ \mathbf{g}_\beta - \frac{a_\beta}{2} \mathbf{k}_\beta \times (\mathbf{w}_\beta^1 + \mathbf{w}_\beta) + \frac{1}{\kappa_\beta} \mathbf{k}_\beta (\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{g}_\beta) \right\}, \quad (2.2.21)$$

$$\mathbf{w}'_\beta = \mathbf{w}_\beta - \frac{2}{a_\beta(1 + \kappa_\beta)} \left\{ \mathbf{k}_\beta \times \mathbf{g}_\beta - \frac{a_\beta}{2} \mathbf{k}_\beta \times [\mathbf{k}_\beta \times (\mathbf{w}_\beta^1 + \mathbf{w}_\beta)] \right\}, \quad (2.2.22)$$

$$\mathbf{w}_\beta^1 = \mathbf{w}_\beta^1 - \frac{2}{a_\beta(1 + \kappa_\beta)} \left\{ \mathbf{k}_\beta \times \mathbf{g}_\beta - \frac{a_\beta}{2} \mathbf{k}_\beta \times [\mathbf{k}_\beta \times (\mathbf{w}_\beta^1 + \mathbf{w}_\beta)] \right\}. \quad (2.2.23)$$

Observa-se aqui que se κ_β e ainda I_β tenderem a zero nas equações (2.2.20) e (2.2.21), estas recairão no caso de esferas rígidas lisas, conforme as equações (2.2.7) e (2.2.8). Neste caso particular, as velocidades lineares independem das velocidades angulares e *vice-versa*. Ou seja: a transferência entre energia translacional e rotacional é praticamente inexistente.

Para esse tipo de molécula (esfera rugosa) não existe possibilidade de uma colisão inversa que corresponda a uma colisão direta. Então designaremos por $(\mathbf{c}_\beta^*, \mathbf{c}_\beta^{1*}, \mathbf{w}_\beta^*, \mathbf{w}_\beta^{1*})$ as velocidades iniciais que correspondam às velocidades finais $(\mathbf{c}_\beta, \mathbf{c}_\beta^1, \mathbf{w}_\beta, \mathbf{w}_\beta^1)$ e vetor de colisão $-\mathbf{k}_\beta$. Neste caso, as relações para o vetor de colisão e para a velocidade relativa são:

$$\mathbf{k}_\beta^* = -\mathbf{k}_\beta, \quad \mathbf{g}_\beta^* = \mathbf{c}_\beta^{1*} - \mathbf{c}_\beta^*. \quad (2.2.24)$$

Da equação (2.2.24) e das relações entre as velocidades iniciais e finais é fácil concluir que:

$$\mathbf{g}_\beta \cdot \mathbf{k}_\beta = \mathbf{g}_\beta^* \cdot \mathbf{k}_\beta^*. \quad (2.2.25)$$

2.2.3 Colisão monoatômico - poliatômico: Vamos analisar a colisão de uma partícula monoatômica com massa m_α , diâmetro a_α e velocidade pré-colisional \mathbf{c}_α com uma molécula poliatômica com massa m_β , diâmetro a_β , momento de inércia I_β e velocidade linear e angular pré-colisional $(\mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta)$, respectivamente. Após a colisão a partícula possuirá velocidade linear \mathbf{c}'_α , e a molécula possuirá velocidade linear e angular $(\mathbf{c}'_\beta, \mathbf{w}'_\beta)$, respectivamente. Na figura (2.2c) $\mathbf{k}_{\beta\alpha}$ é um vetor unitário na direção da linha que une os centros das moléculas α e β :

$$\mathbf{k}_{\beta\alpha} = \frac{\mathbf{g}_{\beta\alpha} - \mathbf{g}'_{\beta\alpha}}{|\mathbf{g}_{\beta\alpha} - \mathbf{g}'_{\beta\alpha}|}, \quad (2.2.26)$$

$\mathbf{g}_{\beta\alpha}$ e $\mathbf{g}'_{\beta\alpha}$ são as velocidades relativas iniciais e finais:

$$\mathbf{g}_{\beta\alpha} = \mathbf{c}_\beta - \mathbf{c}_\alpha, \quad \mathbf{g}'_{\beta\alpha} = \mathbf{c}'_\beta - \mathbf{c}'_\alpha, \quad (2.2.27)$$

e ainda, a distância $a_{\alpha\beta}$ entre os centros das esferas é relacionada aos diâmetros a_α e a_β por:

$$a_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(a_\alpha + a_\beta). \quad (2.2.28)$$

Neste tipo de colisão as relações entre as velocidades iniciais e finais são obtidas das equações de uma mistura de gases poliatômicos [4], quando fazemos o momento de inércia adimensional da partícula monoatômica κ_α tender a zero:

$$\mathbf{c}'_\alpha = \mathbf{c}_\alpha + \frac{2m_{\alpha\beta}}{m_\alpha} \mathbf{k}_{\beta\alpha} (\mathbf{k}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\beta\alpha}), \quad (2.2.29)$$

$$\mathbf{c}'_\beta = \mathbf{c}_\beta - \frac{2m_{\alpha\beta}}{m_\beta} \mathbf{k}_{\beta\alpha} (\mathbf{k}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\beta\alpha}), \quad (2.2.30)$$

$$\mathbf{w}'_\alpha = \mathbf{w}_\alpha = 0, \quad \mathbf{w}'_\beta = \mathbf{w}_\beta, \quad (2.2.31)$$

onde $m_{\alpha\beta}$ é a massa reduzida:

$$m_{\alpha\beta} = \frac{m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta}. \quad (2.2.32)$$

Este modelo permite uma colisão inversa, ou colisão de restituição. Neste caso um choque com velocidades iniciais ($\mathbf{c}'_\alpha, \mathbf{c}'_\beta, \mathbf{w}'_\beta$) e vetor de colisão $-\mathbf{k}_{\beta\alpha}$ implica em velocidades finais ($\mathbf{c}_\alpha, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta$). As relações que caracterizam a colisão inversa são:

$$\mathbf{g}'_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}'_{\beta\alpha} = \mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_{\beta\alpha} = -\mathbf{g}'_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_{\beta\alpha}, \quad (2.2.33)$$

$$\mathbf{k}'_{\beta\alpha} = -\mathbf{k}_{\beta\alpha}. \quad (2.2.34)$$

2.3 A Equação de Boltzmann:

As propriedades macroscópicas de um gás podem ser determinadas através do conhecimento da função de distribuição. Uma mistura composta por dois constituintes, um monoatômico e outro poliatômico, é caracterizada por duas funções de distribuição: $f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ e $f_\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t)$, tais que:

$$f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) d\mathbf{x} d\mathbf{c}_\alpha,$$

representa o número de partículas monoatômicas que no intervalo de tempo t se encontram no elemento de volume entre \mathbf{x} e $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$, com velocidades entre \mathbf{c}_α e $\mathbf{c}_\alpha + d\mathbf{c}_\alpha$; e ainda:

$$f_\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t) d\mathbf{x} d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta,$$

representa o número de moléculas poliatômicas que no intervalo de tempo t se encontram no elemento de volume entre \mathbf{x} e $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$, com velocidades linear entre \mathbf{c}_β e $\mathbf{c}_\beta + d\mathbf{c}_\beta$ e velocidade rotacional entre \mathbf{w}_β e $\mathbf{w}_\beta + d\mathbf{w}_\beta$.

Vamos considerar que cada partícula do gás monoatômico está sujeita a ação de uma força externa específica $F_i^\alpha(\mathbf{x}, t)$. Após um intervalo de tempo Δt a posição e a velocidade de uma partícula serão alteradas para $\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha \Delta t$ e $\mathbf{c}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \Delta t$. Portanto, o número de partículas que se encontram agora no elemento de volume entre $(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha \Delta t)$ e $(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha \Delta t) + d\mathbf{x}$ com velocidades entre $(\mathbf{c}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \Delta t)$ e $(\mathbf{c}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \Delta t) + d\mathbf{c}_\alpha$ no intervalo de tempo entre t e $t + \Delta t$ é:

$$f_\alpha(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha \Delta t, \mathbf{c}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \Delta t, t + \Delta t) d\mathbf{x} d\mathbf{c}_\alpha.$$

Se admitirmos que durante este tempo não ocorram colisões:

$$f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) d\mathbf{x} d\mathbf{c}_\alpha = f_\alpha(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha \Delta t, \mathbf{c}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \Delta t, t + \Delta t) d\mathbf{x} d\mathbf{c}_\alpha. \quad (2.3.1)$$

Quando levamos em consideração as colisões, há uma variação na densidade do número de partículas que estão no elemento de volume $d\mathbf{x} d\mathbf{c}_\alpha$. Algumas moléculas podem tanto entrar como sair desse elemento e a taxa de variação da função de distribuição causada pela colisões, deve ser proporcional ao elemento de volume e ao intervalo de tempo:

$$C_\alpha d\mathbf{x} d\mathbf{c}_\alpha \Delta t.$$

Esta taxa de variação do número de moléculas deve ser equivalente à diferença entre as funções de distribuição no instante t e $t + \Delta t$:

$$f_\alpha(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha \Delta t, \mathbf{c}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \Delta t, t + \Delta t) dx dc_\alpha - f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) dx dc_\alpha = C_\alpha dx dc_\alpha \Delta t. \quad (2.3.2)$$

Se dividirmos a equação (2.3.2) por $dx dc_\alpha \Delta t$ e tomarmos o limite de Δt tendendo a zero, obtemos:

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i^\alpha} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} = C_\alpha. \quad (2.3.3)$$

Durante a colisão devemos analisar tanto a criação de pontos com velocidade \mathbf{c}_α no elemento de volume $dx dc_\alpha$ durante o intervalo de tempo Δt , quanto a destruição de pontos no espaço de fase † com a mesma velocidade \mathbf{c}_α e no mesmo elemento de volume $dx dc_\alpha$. Além disso, temos que levar em conta os dois tipos de colisão que podem ocorrer neste caso: α - α e α - β . Portanto, C_α resulta de quatro contribuições:

$$C_\alpha = C_\alpha^+ - C_\alpha^- + C_{\alpha\beta}^+ - C_{\alpha\beta}^-, \quad (2.3.4)$$

onde os índices - e + sobrescritos indicam a destruição e a criação de pontos no espaço de fase, respectivamente.

Para determinar C_α iremos assumir algumas hipóteses:

- (i) $f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ é uma função contínua durante a colisão;
- (ii) em qualquer posição \mathbf{x} e tempo t as velocidades de duas partículas são independentes (hipótese do caos molecular);
- (iii) a probabilidade de ocorrência de colisões ternárias é desprezível em relação às colisões binárias.

Seja a colisão de duas partículas α e α^1 de massas m_α e diâmetros a_α com velocidades iniciais \mathbf{c}_α e \mathbf{c}_α^1 , vetor de colisão \mathbf{k}_α e velocidade relativa \mathbf{g}_α (Fig. 2.3a).

Em um intervalo de tempo Δt todas as partículas com velocidades \mathbf{c}_α^1 que se encontram no interior do cilindro de colisão de volume $a_\alpha^2 (\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha \Delta t$

$$f_\alpha^1(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha^1, t) dc_\alpha^1 a_\alpha^2 (\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha \Delta t,$$

colidirão com as moléculas com velocidade \mathbf{c}_α que se encontram no elemento de volume $dx dc_\alpha$:

$$f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) dx dc_\alpha.$$

Portanto, o número total de colisões que ocorrem no elemento de volume $dx dc_\alpha$ e intervalo de tempo Δt é:

$$f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) dx dc_\alpha f_\alpha^1(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha^1, t) dc_\alpha^1 a_\alpha^2 (\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha \Delta t. \quad (2.3.5)$$

† Espaço de 6 dimensões (3 coordenadas de posição e 3 de velocidade linear) onde uma partícula monoatômica é especificada através de um ponto, e de 9 dimensões (3 coordenadas de posição, 3 de velocidade linear e 3 de velocidade angular) onde uma molécula poliatômica também é especificada por um ponto.

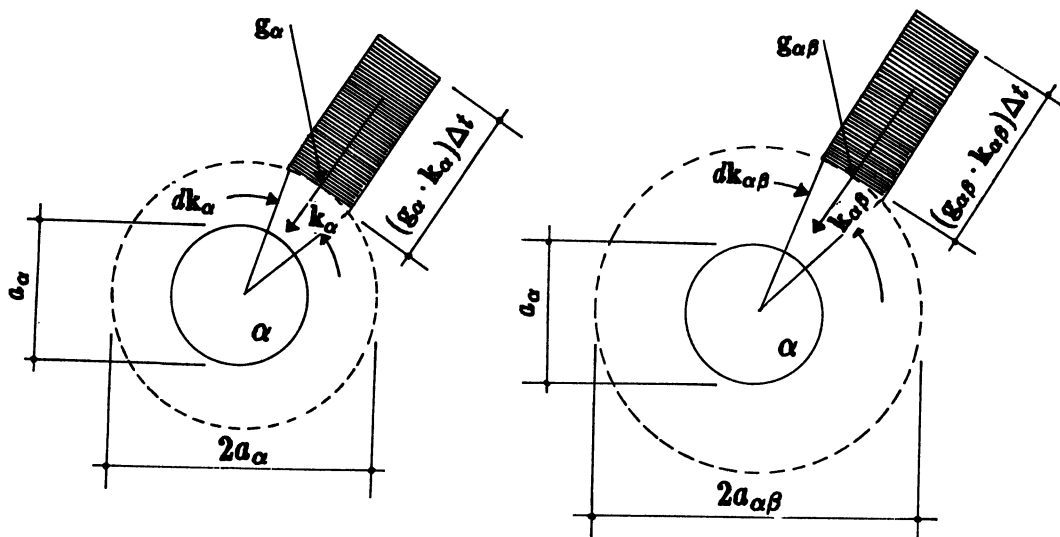


Fig. 2.3: a) Geometria de colisão $\alpha - \alpha$ b) Geometria da colisão $\alpha - \beta$

Se dividirmos esta expressão por $dx dc_\alpha \Delta t$ e integrarmos sobre todas as componentes da velocidade, $-\infty$ a $+\infty$, e sobre todas as direções de \mathbf{k}_α , que em coordenadas esféricas θ e ϵ † possuem os limites $0 \leq \theta \leq \pi/2$ e $0 \leq \epsilon \leq 2\pi$, chegaremos à densidade do número de colisões $\alpha - \alpha$ por intervalo de tempo Δt que anula pontos no espaço de fase com velocidade c_α no elemento de volume $dx dc_\alpha$:

$$C_\alpha^- = \int f_\alpha(\mathbf{x}, c_\alpha, t) f_\alpha^1(\mathbf{x}, c_\alpha^1, t) a_\alpha^2 (\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha dc_\alpha^1. \quad (2.3.6)$$

Por outro lado, a criação de pontos com velocidade c_α no elemento de volume $dx dc_\alpha$ é resultante da colisão de partículas com velocidades iniciais c'_α e c_α^1 , velocidades finais c_α e c_α^1 e direção do vetor de colisão $\mathbf{k}'_\alpha = -\mathbf{k}_\alpha$, ou seja: de uma colisão inversa. Da mesma forma, a densidade do número total de colisões $\alpha - \alpha$ que ocorrem no elemento de volume $dx dc_\alpha$ e tempo Δt para este tipo de colisão é:

$$f'_\alpha(\mathbf{x}, c'_\alpha, t) f_\alpha^1(\mathbf{x}, c_\alpha^1, t) a_\alpha^2 (\mathbf{k}'_\alpha \cdot \mathbf{g}'_\alpha) d\mathbf{k}'_\alpha \Delta t dc_\alpha^1 dx dc'_\alpha. \quad (2.3.7)$$

A relação entre os elementos de velocidade $dc'_\alpha dc_\alpha$ e $dc_\alpha^1 dc_\alpha$ é determinada pelo *Jacobiano da transformação* :

$$dc_\alpha^1 dc_\alpha = |J| dc'_\alpha dc_\alpha, \quad (2.3.8)$$

que calculado através das relações (2.2.7) e (2.2.8) assume o valor 1. Através da equação (2.2.5) é possível agora encontrar a densidade do número de colisões $\alpha - \alpha$ que cria pontos

† θ é o ângulo entre \mathbf{k}_α e \mathbf{g}_α ; ϵ é o ângulo entre o plano que contém \mathbf{k}_α e \mathbf{g}_α e um plano de referência. Assim, é possível definir: $d\mathbf{k}_\alpha = \text{sen}\theta d\theta d\epsilon$.

no espaço de fase com velocidade c_α no elemento de volume $dx dc_\alpha$ e no intervalo de tempo Δt :

$$C_\alpha^+ = \int f_\alpha^1(x, c_\alpha^1, t) f_\alpha'(x, c_\alpha', t) a_\alpha^2(\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha dc_\alpha^1. \quad (2.3.9)$$

Falta ainda analisar as colisões $\alpha - \beta$, onde as moléculas possuem velocidades lineares e angulares iniciais ($c_\alpha, c_\beta, w_\beta$), vetor de colisão $\mathbf{k}_{\beta\alpha}$, massas m_α e m_β , e diâmetros a_α e a_β , onde $\mathbf{g}_{\beta\alpha}$ é a velocidade relativa (Fig. 2.3b). Todas as moléculas com velocidade c_β, w_β que se encontram no cilindro de colisão de volume $a_{\alpha\beta}^2(\mathbf{k}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} \Delta t dc_\beta dw_\beta$ colidirão com as moléculas com velocidades c_α que se encontram no elemento de volume $dx dc_\alpha$:

$$f_\alpha(x, c_\alpha, t) dx dc_\alpha.$$

Em um intervalo de tempo Δt o número de colisões $\alpha - \beta$ que ocorrem no elemento de volume $dx dc_\alpha$ é:

$$f_\alpha(x, c_\alpha, t) f_\beta(x, c_\beta, w_\beta, t) a_{\alpha\beta}^2(\mathbf{k}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} \Delta t dx dc_\alpha dc_\beta dw_\beta. \quad (2.3.10)$$

A divisão desta expressão por $dx dc_\alpha \Delta t$ e a respectiva integração, fornece a densidade do número de colisões $\alpha - \beta$ que no intervalo de tempo Δt anula pontos do espaço de fase com velocidade c_α no elemento de volume $dx dc_\alpha$:

$$C_{\alpha\beta}^- = \int f_\alpha(x, c_\alpha, t) f_\beta(x, c_\beta, w_\beta, t) a_{\alpha\beta}^2(\mathbf{k}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} dc_\beta dw_\beta. \quad (2.3.11)$$

Para a colisão inversa, o número de colisões $\alpha - \beta$ que ocorrem no elemento de volume $dx dc_\alpha$ em um intervalo de tempo Δt será:

$$f_\alpha'(x, c_\alpha', t) f_\beta'(x, c_\beta', w_\beta', t) a_{\alpha\beta}^2(\mathbf{k}'_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{g}'_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}'_{\beta\alpha} dc_\beta' dw_\beta' dc_\alpha' dx \Delta t. \quad (2.3.12)$$

Mas, o Jacobiano da transformação de velocidades para este caso, também é unitário:

$$dc_\alpha dc_\beta dw_\beta = dc_\alpha' dc_\beta' dw_\beta', \quad (2.3.13)$$

Se procedermos como em (2.3.11), ou seja, dividirmos (2.3.12) por $dx dc_\alpha \Delta t$ e integrarmos, obtemos a densidade do número de colisões $\alpha - \beta$ que cria pontos no espaço de fase com velocidade c_α no elemento de volume $dx dc_\alpha$ no intervalo de tempo Δt :

$$C_{\alpha\beta}^+ = \int f_\alpha'(x, c_\alpha', t) f_\beta'(x, c_\beta', w_\beta', t) a_{\alpha\beta}^2(\mathbf{k}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} dc_\beta dw_\beta, \quad (2.3.14)$$

onde usamos a relação (2.3.13).

Para simplificar, introduziremos algumas abreviações que serão utilizadas até o final deste trabalho:

$$\begin{aligned} f_\alpha &= f_\alpha(x, c_\alpha, t) & f_\alpha^1 &= f_\alpha(x, c_\alpha^1, t), \\ f_\alpha' &= f_\alpha(x, c_\alpha', t) & f_\alpha^{1'} &= f_\alpha(x, c_\alpha^{1'}, t), \\ f_\beta &= f_\beta(x, c_\beta, w_\beta, t) & f_\beta^1 &= f_\beta(x, c_\beta^1, w_\beta^1, t), \\ f_\beta' &= f_\beta(x, c_\beta', w_\beta', t) & f_\beta^{1'} &= f_\beta(x, c_\beta^{1'}, w_\beta^{1'}, t). \end{aligned}$$

Todas as funções de distribuição são avaliadas no mesmo ponto \mathbf{x} no instante da colisão. Em outras palavras: as dimensões moleculares não são levadas em consideração.

A densidade total do número de colisões pode ser obtida através da substituição das relações (2.3.6), (2.3.9), (2.3.11) e (2.3.14) na equação (2.3.4):

$$C_\alpha = \int (f'_\alpha f_{\alpha'}^1 - f_\alpha f_\alpha^1) a_\alpha^2 (\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha dc_\alpha^1 \\ + \int (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) a_{\alpha\beta}^2 (\mathbf{k}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} dc_\beta d\mathbf{w}_\beta. \quad (2.3.15)$$

Com esta relação torna-se possível escrever a equação de Boltzmann para o gás monoatômico:

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} = \int (f'_\alpha f_{\alpha'}^1 - f_\alpha f_\alpha^1) a_\alpha^2 (\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha dc_\alpha^1 \\ + \int (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) a_{\alpha\beta}^2 (\mathbf{k}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} dc_\beta d\mathbf{w}_\beta. \quad (2.3.16)$$

Esta equação descreve a variação da função de distribuição f_α em um ponto fixo, devido às colisões $\alpha - \alpha$ e $\alpha - \beta$. É uma equação íntegro-diferencial, cuja solução não é simples.

O procedimento é análogo para o gás poliatômico. A diferença fundamental reside no fato que neste caso não há colisões inversas. Então, consideramos colisões onde as moléculas possuem velocidades iniciais (c_β^* , c_β^{1*} , \mathbf{w}_β^* , \mathbf{w}_β^{1*}), velocidades finais (c_β , c_β^1 , \mathbf{w}_β , \mathbf{w}_β^1) e vetor de colisão \mathbf{k}_β^* . Assim, se repetirmos as idéias descritas a partir da equação (2.3.5) até a equação (2.3.16), obteremos a equação de Boltzmann para o gás poliatômico:

$$\frac{\partial f_\beta}{\partial t} + c_i^\beta \frac{\partial f_\beta}{\partial x_i} + F_i^\beta \frac{\partial f_\beta}{\partial c_i^\beta} = \int (f_\beta^* f_{\beta'}^{1*} - f_\beta f_\beta^1) a_\beta^2 (\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{g}_\beta) d\mathbf{k}_\beta dc_\beta^1 d\mathbf{w}_\beta^1 \\ + \int (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) a_{\alpha\beta}^2 (\mathbf{k}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} dc_\alpha, \quad (2.3.17)$$

onde:

$$f_\beta^* = f_\beta(\mathbf{x}, c_\beta^*, \mathbf{w}_\beta^*, t) \quad f_\beta^{1*} = f_\beta(\mathbf{x}, c_\beta^{1*}, \mathbf{w}_\beta^{1*}, t).$$

2.4 A Equação de Transporte:

A equação de transferência ou de transporte é obtida quando multiplicamos a equação de Boltzmann para um gás monoatômico por uma função arbitrária $\psi_\alpha(\mathbf{x}, c_\alpha, t)$ e integramos em todos os valores de c_α ; e analogamente para o gás poliatômico, multiplicamos por uma função arbitrária $\psi_\beta(\mathbf{x}, c_\beta, \mathbf{w}_\beta, t)$ e integramos em todos os valores de c_β e \mathbf{w}_β .

Vamos analisar em detalhes a obtenção da equação de transporte para o gás monoatômico. Após a multiplicação e a respectiva integração chegaremos à expressão:

$$\begin{aligned} & \int \frac{\partial f_\alpha}{\partial t} \psi_\alpha d\mathbf{c}_\alpha + \int c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} \psi_\alpha d\mathbf{c}_\alpha + \int F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} \psi_\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ &= \int \psi_\alpha (f'_\alpha f_\alpha^{1'} - f_\alpha f_\alpha^1) a_\alpha^2 (\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{c}_\alpha^1 \\ &+ \int \psi_\alpha (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) a_{\alpha\beta}^2 (\mathbf{k}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta. \end{aligned} \quad (2.4.1)$$

Porém, as velocidades moleculares não dependem explicitamente da posição†:

$$\frac{\partial c_i^\alpha}{\partial x_j} = 0, \quad (2.4.2)$$

e se usarmos o teorema da divergência podemos verificar que a integral

$$\int \frac{\partial \psi_\alpha F_i^\alpha f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} d\mathbf{c}_\alpha$$

é nula, pois a grandes velocidades a função de distribuição decai rapidamente a zero. Isto é válido para pontos infinitamente distantes que compõem o elemento de superfície dS_α com vetor unitário \mathbf{n}_i^α :

$$\int \oint \psi_\alpha F_i^\alpha f_\alpha \mathbf{n}_i^\alpha dS_\alpha = 0.$$

Sob estas considerações podemos reescrever a equação (2.4.1) da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \int \psi_\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_i} \int \psi_\alpha c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha - \int \left[\frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial c_i^\alpha} \right] f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ &= \int \psi_\alpha (f'_\alpha f_\alpha^{1'} - f_\alpha f_\alpha^1) a_\alpha^2 (\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{c}_\alpha^1 \\ &+ \int \psi_\alpha (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) a_{\alpha\beta}^2 (\mathbf{k}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta. \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

Se trocarmos as velocidades das moléculas que colidem de $(\mathbf{c}_\alpha, \mathbf{c}_\alpha^1)$ para $(\mathbf{c}'_\alpha, \mathbf{c}'_\alpha^1)$ e ainda usarmos as relações (2.2.5) e (2.3.8) que caracterizam a colisão de restituição, é possível escrever a seguinte identidade:

$$\int \psi_\alpha (f'_\alpha f_\alpha^{1'} - f_\alpha f_\alpha^1) a_\alpha^2 (\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{c}_\alpha^1$$

† Esta afirmativa é válida também para as velocidades angulares.

$$= \int (\psi'_\alpha - \psi_\alpha) f_\alpha f_\alpha^1 d\mathbf{c}_\alpha d\Gamma_\alpha = \frac{1}{4} \int (\psi_\alpha + \psi_\alpha^1 - \psi'_\alpha - \psi_\alpha^{1'}) (f_\alpha^{1'} f'_\alpha - f_\alpha^1 f_\alpha) d\mathbf{c}_\alpha d\Gamma_\alpha. \quad (2.4.4)$$

Na segunda integral, invertemos o papel das moléculas que colidem, isto é, trocamos $(\mathbf{c}_\alpha, \mathbf{c}'_\alpha)$ por $(\mathbf{c}_\alpha^1, \mathbf{c}'_\alpha^1)$. Isto é possível porque as duas moléculas α e α^1 possuem massas e diâmetros iguais.

Por outro lado, se mudarmos as velocidades das moléculas que colidem de $(\mathbf{c}_\alpha, \mathbf{c}_\beta)$ para $(\mathbf{c}'_\alpha, \mathbf{c}'_\beta)$, obteremos uma identidade para a outra integral de colisão:

$$\begin{aligned} & \int \psi_\alpha (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) a_{\alpha\beta}^2 (\mathbf{k}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta \\ &= \int (\psi'_\alpha - \psi_\alpha) f_\alpha f_\beta d\mathbf{c}_\alpha d\Gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \int (\psi_\alpha - \psi'_\alpha) (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) d\mathbf{c}_\alpha d\Gamma_{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (2.4.5)$$

onde usamos as equações (2.2.33) e (2.3.13), válidas para a colisão de restituição.

Nas duas identidades anteriores introduzimos algumas definições:

$$d\Gamma_\alpha = a_\alpha^2 (\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_\alpha^1, \quad d\Gamma_{\alpha\beta} = a_{\alpha\beta}^2 (\mathbf{k}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta. \quad (2.4.6)$$

Assim, a equação de transporte para o constituinte monoatômico pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \int \psi_\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_i} \int \psi_\alpha c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha - \int \left[\frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial c_i^\alpha} \right] f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ &= \int (\psi'_\alpha - \psi_\alpha) f_\alpha^1 f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha d\Gamma_\alpha + \int (\psi'_\alpha - \psi_\alpha) f_\alpha f_\beta d\mathbf{c}_\alpha d\Gamma_{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (2.4.7)$$

ou ainda, de uma forma simplificada:

$$\frac{\partial \Psi_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\Psi_\alpha v_i^\alpha + \Phi_\alpha) = S_\alpha + P_\alpha, \quad (2.4.8)$$

onde Ψ_α é a densidade de uma quantidade aditiva arbitrária:

$$\Psi_\alpha = \int \psi_\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (2.4.9)$$

Φ_α a densidade de fluxo dessa quantidade:

$$\Phi_\alpha = \int \psi_\alpha C_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (2.4.10)$$

S_α a densidade de suprimento relacionada às forças externas:

$$S_\alpha = \int F_i^\alpha \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial c_i^\alpha} f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (2.4.11)$$

e P_α o termo de produção†:

$$P_\alpha = \int \left[\frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x_i} \right] f_\alpha dc_\alpha + \int (\psi_\alpha' - \psi_\alpha) f_\alpha^1 f_\alpha dc_\alpha d\Gamma_\alpha + \int (\psi_\alpha' - \psi_\alpha) f_\alpha f_\beta dc_\alpha d\Gamma_{\alpha\beta}, \quad (2.4.12)$$

Além destas quantidades, foi introduzida também a *velocidade peculiar* C_i^α definida como a velocidade da molécula em relação à velocidade do fluido:

$$C_i^\alpha = c_i^\alpha - v_i^\alpha. \quad (2.4.13)$$

A obtenção da equação de transporte para o constituinte poliatômico é análoga ao gás monoatômico. O resultado final é:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int \psi_\beta f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta + \frac{\partial}{\partial x_i} \int \psi_\beta c_i^\beta f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta - \int \left[\frac{\partial \psi_\beta}{\partial t} + c_i^\beta \frac{\partial \psi_\beta}{\partial x_i} + F_i^\beta \frac{\partial \psi_\beta}{\partial c_i^\beta} \right] f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta \\ = \int (\psi_\beta' - \psi_\beta) f_\beta f_\beta^1 dc_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_\beta + \int (\psi_\beta' - \psi_\beta) f_\alpha f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_{\beta\alpha}, \end{aligned} \quad (2.4.14)$$

onde

$$d\Gamma_\beta = a_\beta^2 (\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{g}_\beta) d\mathbf{k}_\beta dc_\beta^1 d\mathbf{w}_\beta^1, \quad d\Gamma_{\beta\alpha} = a_{\alpha\beta}^2 (\mathbf{k}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} dc_\alpha. \quad (2.4.15)$$

Também é possível escrever a equação de transporte para o constituinte poliatômico em uma forma genérica:

$$\frac{\partial \Psi_\beta}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\Psi_\beta v_i^\beta + \Phi_\beta) = S_\beta + P_\beta. \quad (2.4.16)$$

Embora cada termo possua definições diferentes, têm os mesmos significados que os descritos em (2.4.9)–(2.4.12):

$$\Psi_\beta = \int \psi_\beta f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta, \quad (2.4.17)$$

$$\Phi_\beta = \int \psi_\beta C_i^\beta f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta, \quad (2.4.18)$$

$$S_\beta = \int F_i^\beta \frac{\partial \psi_\beta}{\partial c_i^\beta} f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta, \quad (2.4.19)$$

$$\begin{aligned} P_\beta = \int \left[\frac{\partial \psi_\beta}{\partial t} + c_i^\beta \frac{\partial \psi_\beta}{\partial x_i} \right] f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta \\ + \int (\psi_\beta' - \psi_\beta) f_\beta f_\beta^1 dc_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_\beta + \int (\psi_\beta' - \psi_\beta) f_\alpha f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_{\beta\alpha}. \end{aligned} \quad (2.4.20)$$

† O primeiro termo é denominado de produção própria e os outros dois de produção devido às colisões.

Capítulo 3

O MÉTODO DE GRAD

Neste capítulo mostramos uma solução para a equação de Boltzmann, baseada no método dos momentos de Grad. Este método originalmente descreveu um gás monoatômico através de 20 campos escalares†, e o que se faz aqui é descrever inicialmente uma mistura binária de gases monoatômicos e poliatômicos por 29 campos escalares utilizando a mesma técnica desenvolvida por H. Grad [3]. Depois, reduziremos esta teoria para apenas 6 campos a fim de determinar os coeficientes de transporte da mistura.

3.1 - A Teoria de 29 Campos Escalares:

3.1.1 - Campos Básicos e Definições:

Para descrever o estado macroscópico de um gás usamos quantidades denominadas de *campos básicos*. O que define o número de campos a ser utilizado é o método empregado e as características do gás em análise.

Seja uma mistura binária de gases ideais formada por constituintes monoatômicos e poliatômicos, não submetida a torques externos. Iremos assumir que a velocidade de spin do constituinte poliatômico é nula e além disso, vamos atribuir uma temperatura T para a mistura. Portanto, esta mistura será caracterizada no método dos momentos de Grad por 29 campos escalares de:

(i) densidade de massa parcial:

$$\rho_\alpha(\mathbf{x}, t) = \int m_\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.1.1)$$

$$\rho_\beta(\mathbf{x}, t) = \int m_\beta f_\beta d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta, \quad (3.1.2)$$

† Paralelamente a este desenvolvimento, Grad utilizou também 13 momentos para descrever o gás monoatômico.

(ii) velocidade linear parcial:

$$v_i^\alpha(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\rho_\alpha} \int m_\alpha c_i^\alpha f_\alpha dc_\alpha, \quad (3.1.3)$$

$$v_i^\beta(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\rho_\beta} \int m_\beta c_i^\beta f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta, \quad (3.1.4)$$

(iii) tensor pressão parcial:

$$p_{ij}^\alpha(\mathbf{x}, t) = \int m_\alpha C_i^\alpha C_j^\alpha f_\alpha dc_\alpha, \quad (3.1.5)$$

$$p_{ij}^\beta(\mathbf{x}, t) = \int m_\beta C_i^\beta C_j^\beta f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta, \quad (3.1.6)$$

(iv) fluxo de calor translacional parcial:

$$q_i^\alpha(\mathbf{x}, t) = \int m_\alpha \frac{C_\alpha^2}{2} C_i^\alpha f_\alpha dc_\alpha, \quad (3.1.7)$$

$$q_i^\beta(\mathbf{x}, t) = \int m_\beta \frac{C_\beta^2}{2} C_i^\beta f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta, \quad (3.1.8)$$

(v) fluxo de calor rotacional parcial:

$$h_i^\beta(\mathbf{x}, t) = \int I_\beta \frac{w_\beta^2}{2} C_i^\beta f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta. \quad (3.1.9)$$

Relacionamos os campos a algumas grandezas fundamentais em teoria cinética, como é o caso da *densidade total do número de moléculas*, que representa o número total de moléculas por unidade de volume no instante de tempo t :

$$n(\mathbf{x}, t) = n_\alpha(\mathbf{x}, t) + n_\beta(\mathbf{x}, t). \quad (3.1.10)$$

A densidade de massa parcial ρ_α e/ou ρ_β pode também ser expressa através da densidade de número:

$$\rho_\alpha(\mathbf{x}, t) = m_\alpha n_\alpha(\mathbf{x}, t), \quad \rho_\beta(\mathbf{x}, t) = m_\beta n_\beta(\mathbf{x}, t), \quad (3.1.11)$$

e a densidade total de massa ρ é então, a soma das densidades parciais:

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \rho_\alpha(\mathbf{x}, t) + \rho_\beta(\mathbf{x}, t). \quad (3.1.12)$$

Em misturas, além da velocidade peculiar linear de cada constituinte C_i^α , C_i^β definida como a diferença entre a velocidade molecular c_i^α , c_i^β e a velocidade linear v_i^α , v_i^β :

$$C_i^\alpha = c_i^\alpha - v_i^\alpha, \quad C_i^\beta = c_i^\beta - v_i^\beta, \quad (3.1.13)$$

utiliza-se também a velocidade peculiar linear de cada constituinte em relação à mistura $\xi_i^\alpha, \xi_i^\beta$:

$$\xi_i^\alpha = c_i^\alpha - v_i, \quad \xi_i^\beta = c_i^\beta - v_i, \quad (3.1.14)$$

onde v_i é a velocidade linear da mistura:

$$v_i = \frac{1}{\rho}(\rho_\alpha v_i^\alpha + \rho_\beta v_i^\beta). \quad (3.1.15)$$

A diferença entre a velocidade linear de cada constituinte e a velocidade da mistura é denominada de *velocidade de difusão*:

$$u_i^\alpha = v_i^\alpha - v_i, \quad u_i^\beta = v_i^\beta - v_i. \quad (3.1.16)$$

Pode-se mostrar, através de (3.1.15) que:

$$\rho_\alpha u_i^\alpha + \rho_\beta u_i^\beta = 0, \quad (3.1.17)$$

ou seja, para uma mistura binária há apenas uma velocidade de difusão independente. O produto entre a densidade e a velocidade de difusão é definido como *fluxo de difusão*:

$$J_i^\alpha = \rho_\alpha u_i^\alpha, \quad J_i^\beta = \rho_\beta u_i^\beta. \quad (3.1.18)$$

3.1.2 - Equações de Balanço:

Cada campo básico requer uma equação de balanço, e estas são obtidas quando substituimos nas equações de transporte (2.4.7) e (2.4.14) ψ_α e ψ_β por:

(i) Balanço de massa parcial: $\psi_\alpha = m_\alpha, \quad \psi_\beta = m_\beta$:

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial \rho_\alpha v_i^\alpha}{\partial x_i} = 0, \quad (3.1.19)$$

$$\frac{\partial \rho_\beta}{\partial t} + \frac{\partial \rho_\beta v_i^\beta}{\partial x_i} = 0. \quad (3.1.20)$$

A natureza e o número de moléculas são supostos inalterados pelas colisões, tal que processos como reações químicas e ionização são excluídos nesta análise. Por esta razão, o termo de produção das equações de balanço de massa é nulo.

(ii) Balanço de momento linear parcial: $\psi_\alpha = m_\alpha c_i^\alpha, \quad \psi_\beta = m_\beta c_i^\beta$:

$$\frac{\partial \rho_\alpha v_i^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho_\alpha v_i^\alpha v_j^\alpha + p_{ij}^\alpha) = \rho_\alpha F_i^\alpha + P_i^{\alpha\beta}, \quad (3.1.21)$$

$$\frac{\partial \rho_\beta v_i^\beta}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho_\beta v_i^\beta v_j^\beta + p_{ij}^\beta) = \rho_\beta F_i^\beta + P_i^{\beta\alpha}, \quad (3.1.22)$$

onde:

$$P_i^{\alpha\beta} = \int m_\alpha (c_i^{\alpha'} - c_i^\alpha) f_\alpha f_\beta dc_\alpha d\Gamma_{\alpha\beta}, \quad (3.1.23)$$

$$P_i^{\beta\alpha} = \int m_\beta (c_i^{\beta'} - c_i^\beta) f_\alpha f_\beta dc_\beta d\Gamma_{\beta\alpha}. \quad (3.1.24)$$

Pode-se mostrar, através das relações (2.2.29) e (2.2.30) que o termo de produção da mistura é nulo:

$$P_i^{\alpha\beta} + P_i^{\beta\alpha} = 0, \quad (3.1.25)$$

e assim, o momento linear da mistura é conservado.

(iii) Balanço do tensor pressão parcial: $\psi_\alpha = m_\alpha C_i^\alpha C_j^\alpha$, $\psi_\beta = m_\beta C_i^\beta C_j^\beta$:

$$\frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (p_{ijk}^\alpha + p_{ij}^\alpha v_k^\alpha) + p_{ki}^\alpha \frac{\partial v_j^\alpha}{\partial x_k} + p_{kj}^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_k} = P_{ij}^{\alpha\beta} + P_{ij}^\alpha, \quad (3.1.26)$$

$$\frac{\partial p_{ij}^\beta}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (p_{ijk}^\beta + p_{ij}^\beta v_k^\beta) + p_{ki}^\beta \frac{\partial v_j^\beta}{\partial x_k} + p_{kj}^\beta \frac{\partial v_i^\beta}{\partial x_k} = P_{ij}^{\beta\alpha} + P_{ij}^\beta, \quad (3.1.27)$$

onde:

$$p_{ijk}^\alpha = \int m_\alpha C_i^\alpha C_j^\alpha C_k^\alpha f_\alpha dc_\alpha, \quad (3.1.28)$$

$$p_{ijk}^\beta = \int m_\beta C_i^\beta C_j^\beta C_k^\beta f_\beta dc_\beta d\Gamma_\beta, \quad (3.1.29)$$

$$P_{ij}^{\alpha\beta} = \int m_\alpha (C_i^{\alpha'} C_j^{\alpha'} - C_i^\alpha C_j^\alpha) f_\alpha f_\beta dc_\alpha d\Gamma_{\alpha\beta}, \quad (3.1.30)$$

$$P_{ij}^{\beta\alpha} = \int m_\beta (C_i^{\beta'} C_j^{\beta'} - C_i^\beta C_j^\beta) f_\alpha f_\beta dc_\beta d\Gamma_{\beta\alpha}, \quad (3.1.31)$$

$$P_{ij}^\alpha = \int m_\alpha (C_i^{\alpha'} C_j^{\alpha'} - C_i^\alpha C_j^\alpha) f_\alpha f_\alpha^1 dc_\alpha d\Gamma_\alpha, \quad (3.1.32)$$

$$P_{ij}^\beta = \int m_\beta (C_i^{\beta'} C_j^{\beta'} - C_i^\beta C_j^\beta) f_\beta f_\beta^1 dc_\beta d\Gamma_\beta. \quad (3.1.33)$$

(iv) Balanço do fluxo de calor translacional parcial: $\psi_\alpha = \frac{1}{2} m_\alpha C_\alpha^2 C_i^\alpha$, $\psi_\beta = \frac{1}{2} m_\beta C_\beta^2 C_i^\beta$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (q_{ij}^\alpha + q_i^\alpha v_j^\alpha) + p_{ijk}^\alpha \frac{\partial v_k^\alpha}{\partial x_j} + q_j^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j} - \frac{p_{ik}^\alpha}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_{kj}^\alpha}{\partial x_j} \\ - \frac{1}{2} \frac{p_{rr}^\alpha}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial x_j} = Q_i^\alpha + Q_i^{\alpha\beta} - \frac{p_{ik}^\alpha}{\rho_\alpha} P_k^{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \frac{p_{rr}^\alpha}{\rho_\alpha} P_i^{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (3.1.34)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i^\beta}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (q_{ij}^\beta + q_i^\beta v_j^\beta) + p_{ijk}^\beta \frac{\partial v_k^\beta}{\partial x_j} + q_j^\beta \frac{\partial v_i^\beta}{\partial x_j} - \frac{p_{ik}^\beta}{\rho_\beta} \frac{\partial p_{kj}^\beta}{\partial x_j} \\ - \frac{1}{2} \frac{p_{rr}^\beta}{\rho_\beta} \frac{\partial p_{ij}^\beta}{\partial x_j} = Q_i^\beta + Q_i^{\beta\alpha} - \frac{p_{ik}^\beta}{\rho_\beta} P_k^{\beta\alpha} - \frac{1}{2} \frac{p_{rr}^\beta}{\rho_\beta} P_i^{\beta\alpha}, \end{aligned} \quad (3.1.35)$$

onde:

$$q_{ij}^\alpha = \int m_\alpha \frac{C_\alpha^2}{2} C_i^\alpha C_j^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.1.36)$$

$$q_{ij}^\beta = \int m_\beta \frac{C_\beta^2}{2} C_i^\beta C_j^\beta f_\beta d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta, \quad (3.1.37)$$

$$Q_i^\alpha = \int \frac{m_\alpha}{2} (C_\alpha^{2'} C_i^{\alpha'} - C_\alpha^2 C_i^\alpha) f_\alpha f_\alpha^1 d\mathbf{c}_\alpha d\Gamma_\alpha, \quad (3.1.38)$$

$$Q_i^\beta = \int \frac{m_\beta}{2} (C_\beta^{2'} C_i^{\beta'} - C_\beta^2 C_i^\beta) f_\beta f_\beta^1 d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_\beta, \quad (3.1.39)$$

$$Q_i^{\alpha\beta} = \int \frac{m_\alpha}{2} (C_\alpha^{2'} C_i^{\alpha'} - C_\alpha^2 C_i^\alpha) f_\alpha f_\beta d\mathbf{c}_\alpha d\Gamma_{\alpha\beta}, \quad (3.1.40)$$

$$Q_i^{\beta\alpha} = \int \frac{m_\beta}{2} (C_\beta^{2'} C_i^{\beta'} - C_\beta^2 C_i^\beta) f_\alpha f_\beta d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_{\beta\alpha}. \quad (3.1.41)$$

(v) Balanço do fluxo de calor rotacional parcial: $\psi_\beta = \frac{1}{2} I_\beta w_\beta^2 C_i^\beta$:

$$\frac{\partial h_i^\beta}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (h_{ij}^\beta + h_i^\beta v_j^\beta) + h_j^\beta \frac{\partial v_i^\beta}{\partial x_j} - \left(\frac{3kT}{m_\beta} - \frac{p_{rr}^\beta}{2\rho_\beta} \right) \frac{\partial p_{ij}^\beta}{\partial x_j} = H_i^\beta + H_i^{\beta\alpha} - \left(\frac{3kT}{m_\beta} - \frac{p_{rr}^\beta}{2\rho_\beta} \right) P_i^{\beta\alpha}, \quad (3.1.42)$$

onde:

$$h_{ij}^\beta = \int I_\beta \frac{w_\beta^2}{2} C_i^\beta C_j^\beta f_\beta d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta, \quad (3.1.43)$$

$$H_i^\beta = \int \frac{I_\beta}{2} (w_\beta^{2'} C_i^{\beta'} - w_\beta^2 C_i^\beta) f_\beta f_\beta^1 d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_\beta, \quad (3.1.44)$$

$$H_i^{\beta\alpha} = \int \frac{I_\beta}{2} (w_\beta^{2'} C_i^{\beta'} - w_\beta^2 C_i^\beta) f_\alpha f_\beta d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_{\beta\alpha}. \quad (3.1.45)$$

Nas equações de balanço apareceram quantidades novas: os *momentos da função de distribuição* p_{ijk}^α , p_{ijk}^β , q_{ij}^α , q_{ij}^β e h_{ij}^β , e os *termos de produção* $P_i^{\alpha\beta}$, $P_i^{\beta\alpha}$, $P_{ij}^{\alpha\beta}$, $P_{ij}^{\beta\alpha}$, P_{ij}^α , P_{ij}^β , Q_i^α , Q_i^β , $Q_i^{\alpha\beta}$, $Q_i^{\beta\alpha}$, H_i^β e $H_i^{\beta\alpha}$. Estas quantidades, momentos e termos de produção, são denominados de *termos constitutivos*. Para o sistema formado pelas equações de balanço ser solúvel é necessário determinar estes termos em função dos campos básicos. Isto exige que conheçamos as funções de distribuição $f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ e $f_\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t)$.

3.1.3 - Funções de Distribuição:

O nosso objetivo aqui é encontrar funções de distribuição $f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ e $f_\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t)$ que descrevam o comportamento do gás próximo ao equilíbrio. Além disto, iremos utilizar a segunda aproximação † para caracterizar as funções f_α e f_β .

Entre algumas maneiras que há para se obter as funções de distribuição, podemos citar a expansão das velocidades em termos dos polinômios de Hermite e a maximização da entropia. Nos restringiremos à segunda, via multiplicadores de Lagrange.

Este método consiste em encontrar o extremo da densidade de entropia da mistura‡:

$$\rho s = -k \int f_\alpha \ln f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha - k \int f_\beta \ln f_\beta d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta, \quad (3.1.46)$$

sujeita aos seguintes vínculos: $\rho_\alpha, v_i^\alpha, p_{ij}^\alpha$ e q_i^α ; $\rho_\beta, v_i^\beta, p_{ij}^\beta, q_i^\beta, h_i^\beta$ e T .

A temperatura da mistura T é definida com base no princípio de equipartição de energia. Pelo princípio, a cada grau de liberdade das moléculas corresponde uma energia específica de

$$\frac{1}{2} \frac{k}{m} T.$$

Para as moléculas monoatômicas a energia é correspondente aos 3 graus de liberdade translacionais:

$$\epsilon_\alpha = \frac{3}{2} \frac{k}{m_\alpha} T, \quad (3.1.47)$$

enquanto que a molécula poliatômica possui 3 graus de liberdade adicionais (graus rotacionais) em relação à monoatômica:

$$\epsilon_\beta = 3 \frac{k}{m_\beta} T. \quad (3.1.48)$$

Em teoria cinética podemos exprimir a temperatura, relacionada nestas duas equações, da seguinte maneira:

$$T(\mathbf{x}, t) = \frac{2}{3} \frac{1}{n_\alpha k} \int m_\alpha \frac{C_\alpha^2}{2} f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha = \frac{1}{3} \frac{1}{n_\beta k} \int \left(m_\beta \frac{C_\beta^2}{2} + I_\beta \frac{w_\beta^2}{2} \right) f_\beta d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta. \quad (3.1.49)$$

Neste trabalho estamos considerando somente uma temperatura para a mistura.

A maximização da entropia é um problema equivalente ao de encontrar o extremo do funcional F :

$$F = \left\{ -k \ln f_\alpha - \Lambda^\alpha m_\alpha - \Lambda_i^\alpha m_\alpha c_i^\alpha - \Lambda_{ij}^\alpha m_\alpha C_i^\alpha C_j^\alpha - \lambda_i^\alpha m_\alpha \frac{C_\alpha^2}{2} C_i^\alpha \right\} f_\alpha + \left\{ -k \ln f_\beta - \Lambda^\beta m_\beta \right.$$

† A primeira aproximação é a função de distribuição de velocidades de Maxwell.

‡ Vide Apêndice A4

$$-\Lambda_i^\beta m_\beta c_i^\beta - \Lambda_{ij}^\beta m_\beta C_i^\beta C_j^\beta - \lambda_i^\beta m_\beta \frac{C_i^\beta}{2} - \lambda_i^{\beta*} I_\beta \frac{w_\beta^2}{2} C_i^\beta - \frac{\lambda_\beta}{3kn_\beta} \left(m_\beta \frac{C_\beta^2}{2} + I_\beta \frac{w_\beta^2}{2} \right) \} f_\beta, \quad (3.1.50)$$

que não está sujeito a vínculos. Os multiplicadores de Lagrange Λ^α , Λ^β , Λ_i^α , Λ_i^β , Λ_{ij}^α , Λ_{ij}^β , λ_i^α , λ_i^β , $\lambda_i^{\beta*}$, λ_β são independentes das funções de distribuição f_α e f_β .

Se determinarmos o extremo do funcional F

$$\frac{\partial F}{\partial f_\alpha} = 0$$

obtemos uma expressão para f_α :

$$f_\alpha = \exp \left\{ -\frac{m_\alpha}{k} \left[\frac{k}{m_\alpha} + \Lambda^\alpha + \Lambda_i^\alpha \xi_i^\alpha + \Lambda_{ij}^\alpha \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha + \lambda_i^\alpha \frac{\xi_\alpha^2}{2} \xi_i^\alpha \right] \right\}, \quad (3.1.51)$$

onde foi substituída a velocidade peculiar linear C_i^α pela velocidade peculiar em relação à mistura ξ_i^α e desprezados todos os termos não lineares.

O tensor pressão pode ser decomposto em duas partes: o traço do tensor e por um outro termo denominado de *deviante do tensor pressão* $p_{\langle ij \rangle}^\alpha$:

$$p_{ij}^\alpha = \frac{1}{3} p_{rr}^\alpha \delta_{ij} + p_{\langle ij \rangle}^\alpha. \quad (3.1.52)$$

Por sua vez, a pressão p_α^E é identificada com o traço do tensor pressão dividido por 3. Portanto, pode-se escrever p_{ij}^α como:

$$p_{ij}^\alpha = p_\alpha^E \delta_{ij} + p_{\langle ij \rangle}^\alpha. \quad (3.1.53)$$

O multiplicador de Lagrange Λ_{ij}^α está relacionado ao tensor pressão e assim, também será dividido em duas parcelas:

$$\Lambda_{ij}^\alpha = \frac{1}{3} \Lambda_{rr}^\alpha \delta_{ij} + \Lambda_{\langle ij \rangle}^\alpha. \quad (3.1.54)$$

Após a substituição de Λ_{ij}^α na equação (3.1.51), podemos considerar a função f_α como formada por duas partes distintas:

$$f_\alpha = f_\alpha^E (1 + \phi_\alpha), \quad (3.1.55)$$

onde f_α^E representa a parte em equilíbrio e ϕ_α o seu desvio. Desta maneira, f_α se reduz à seguinte expressão:

$$f_\alpha = \exp \left\{ -\frac{m_\alpha}{k} \left[\frac{k}{m_\alpha} + \Lambda^\alpha + \frac{1}{3} \Lambda_{rr}^\alpha \xi_\alpha^2 \right] \right\} \exp \left\{ -\frac{m_\alpha}{k} \left[\Lambda_i^\alpha \xi_i^\alpha + \Lambda_{\langle ij \rangle}^\alpha \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha + \lambda_i^\alpha \frac{\xi_\alpha^2}{2} \xi_i^\alpha \right] \right\}. \quad (3.1.56)$$

A segunda exponencial, que representa a parte fora do equilíbrio, é um termo pequeno, pois estamos tratando de processos próximos ao equilíbrio. Portanto, vamos expandi-la da seguinte maneira:

$$\exp x \approx 1 + x. \quad (3.1.57)$$

Sob esta consideração f_α torna-se:

$$f_\alpha = A_\alpha \exp\left(\frac{1}{3}\Lambda_{rr}^\alpha \xi_\alpha^2\right) \left\{ 1 - \frac{m_\alpha}{k} \left[\Lambda_i^\alpha \xi_i^\alpha + \Lambda_{(ij)}^\alpha \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha + \lambda_i^\alpha \frac{\xi_\alpha^2}{2} \xi_i^\alpha \right] \right\}, \quad (3.1.58)$$

onde:

$$A_\alpha = \exp\left[-\frac{m_\alpha}{k} \left(\frac{k}{m_\alpha} + \Lambda^\alpha\right)\right]. \quad (3.1.59)$$

No equilíbrio a função f_α é a própria função de distribuição de velocidades de Maxwell,

$$f_\alpha^E(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) = \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} \left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_\alpha}{2kT} \xi_\alpha^2\right), \quad (3.1.60)$$

o que permite fazer a identificação do primeiro multiplicador de Lagrange:

$$\Lambda_{rr}^\alpha = -\frac{3}{2} \frac{m_\alpha}{kT}. \quad (3.1.61)$$

Para determinar os demais multiplicadores é necessário substituir a equação (3.1.58) nas equações (3.1.1), (3.1.3), (3.1.5) e (3.1.7) as quais definem os vínculos: ρ_α , v_i^α , p_{ij}^α e q_i^α . Isto resulta em:

$$A_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} \left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad (3.1.62)$$

$$\lambda_i^\alpha = -\frac{2}{5} \frac{1}{\rho_\alpha T} \left(\frac{m_\alpha}{kT}\right)^2 q_i^\alpha, \quad (3.1.63)$$

$$\Lambda_i^\alpha = \frac{q_i^\alpha}{\rho_\alpha T} \left(\frac{m_\alpha}{kT}\right) - \frac{u_i^\alpha}{T}, \quad (3.1.64)$$

$$\Lambda_{(ij)}^\alpha = -\frac{1}{2} \frac{m_\alpha}{\rho_\alpha} \frac{p_{(ij)}^\alpha}{kT^2}. \quad (3.1.65)$$

Com os multiplicadores de Lagrange determinados é possível expressar a função de distribuição do constituinte monoatômico através da relação:

$$f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) = \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} \left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_\alpha}{2kT} \xi_\alpha^2\right) \left\{ 1 + \left(\frac{m_\alpha}{kT}\right)^2 \frac{p_{(ij)}^\alpha}{2\rho_\alpha} \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \right. \\ \left. + \left(\frac{m_\alpha}{kT}\right)^2 \frac{q_i^\alpha}{\rho_\alpha} \left(\frac{m_\alpha}{5kT} \xi_\alpha^2 - 1\right) \xi_i^\alpha + \frac{m_\alpha}{kT} u_i^\alpha \xi_i^\alpha \right\}. \quad (3.1.66)$$

Para determinar f_β procede-se da mesma maneira. Primeiro encontra-se o extremo do funcional

$$\frac{\partial F}{\partial f_\beta} = 0,$$

o que implica em:

$$f_\beta = \exp \left\{ -\frac{m_\beta}{k} \left[\frac{k}{m_\beta} + \Lambda^\beta + \Lambda_i^\beta \xi_i^\beta + \Lambda_{ij}^\beta \xi_i^\beta \xi_j^\beta + \lambda_i^\beta \frac{\xi_\beta^2}{2} \xi_i^\beta + \lambda_i^{\beta*} \frac{I_\beta}{m_\beta} \frac{w_\beta^2}{2} \xi_i^\beta \right. \right. \\ \left. \left. + \lambda_\beta \frac{1}{3kn_\beta} \left(\frac{\xi_\beta^2}{2} + \frac{I_\beta}{m_\beta} \frac{w_\beta^2}{2} - \xi_r^\beta u_r^\beta \right) \right] \right\}. \quad (3.1.67)$$

A pressão exercida pelas moléculas poliatômicas é a soma da pressão em equilíbrio p_β^E (pressão estática) com a pressão fora do equilíbrio ϖ_β (pressão dinâmica):

$$p_\beta = p_\beta^E + \varpi_\beta = n_\beta kT + \varpi_\beta. \quad (3.1.68)$$

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 uma expansão (ou contração) no sistema, provocando variações no volume do gás. Isto não ocorre em um gás monoatômico (não há troca de energia interna entre as moléculas) e a pressão do gás é a própria pressão em equilíbrio.

Assim, podemos escrever o tensor pressão p_{ij}^β como:

$$p_{ij}^\beta = p_{(ij)}^\beta + (p_\beta^E + \varpi_\beta) \delta_{ij}, \quad (3.1.69)$$

e o respectivo multiplicador, Λ_{ij}^β por:

$$\Lambda_{ij}^\beta = \Lambda_{(ij)}^\beta + \frac{1}{3} \Lambda_{rr}^\beta \delta_{ij}. \quad (3.1.70)$$

Neste caso, Λ_{rr}^β não representa mais uma quantidade no equilíbrio. Por outro lado, podemos dividir λ_β em duas partes λ_β^E e λ_β^{NE} que representam a parte em equilíbrio e fora do equilíbrio, respectivamente:

$$\lambda_\beta = \lambda_\beta^E + \lambda_\beta^{NE}. \quad (3.1.71)$$

Após a substituição da equação (3.1.71) na equação (3.1.67) podemos, como no caso da função f_α , dividi-la em duas partes:

$$f_\beta = A_\beta \exp \left[-\frac{m_\beta}{3k^2 n_\beta} \lambda_\beta^E \left(\frac{\xi_\beta^2}{2} + \frac{I_\beta}{m_\beta} \frac{w_\beta^2}{2} \right) \right] \left\{ 1 - \frac{m_\beta}{k} \left[\Lambda_i^\beta \xi_i^\beta + \Lambda_{ij}^\beta \xi_i^\beta \xi_j^\beta + \lambda_i^\beta \frac{\xi_\beta^2}{2} \xi_i^\beta \right. \right. \\ \left. \left. + \lambda_i^{\beta*} \frac{I_\beta}{m_\beta} \frac{w_\beta^2}{2} \xi_i^\beta + \frac{1}{3kn_\beta} \lambda_\beta^{NE} \left(\frac{\xi_\beta^2}{2} + \frac{I_\beta}{m_\beta} \frac{w_\beta^2}{2} \right) \right] \right\}, \quad (3.1.72)$$

com:

$$A_\beta = \exp \left[-\frac{m_\beta}{k} \left(\frac{k}{m_\beta} + \Lambda^\beta \right) \right]. \quad (3.1.73)$$

Um gás poliatômico em um estado de equilíbrio é caracterizado pela função de distribuição de Maxwell:

$$f_\beta^E(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t) = \frac{\rho_\beta}{m_\beta} \frac{(m_\beta I_\beta)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi kT)^3} \exp \left(-\frac{m_\beta}{2kT} \xi_\beta^2 - \frac{I_\beta}{2kT} w_\beta^2 \right),$$

o que nos permite identificar o multiplicador λ_β^E como:

$$\lambda_\beta^E = 3 \frac{kn_\beta}{T}. \quad (3.1.74)$$

Se substituirmos a expressão (3.1.72) nas equações de definição dos vínculos: (3.1.2), (3.1.4), (3.1.6), (3.1.8), (3.1.9) e (3.1.49), encontraremos os demais multiplicadores:

$$A_\beta = \frac{\rho_\beta}{m_\beta} \frac{(m_\beta I_\beta)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi kT)^3}, \quad (3.1.75)$$

$$\Lambda_{rr}^\beta = -3 \frac{m_\beta}{\rho_\beta} \frac{1}{kT^2} \varpi_\beta, \quad (3.1.76)$$

$$\Lambda_{(ij)}^\beta = -\frac{1}{2} \frac{m_\beta}{\rho_\beta} \frac{1}{kT^2} p_{(ij)}^\beta, \quad (3.1.77)$$

$$\lambda_\beta^{NE} = 3 \frac{1}{T^2} \varpi_\beta, \quad (3.1.78)$$

$$\lambda_i^\beta = -\frac{2}{5} \frac{1}{\rho_\beta T} \left(\frac{m_\beta}{kT} \right)^2 q_i^\beta, \quad (3.1.79)$$

$$\lambda_i^{\beta*} = -\frac{2}{3} \frac{1}{\rho_\beta T} \left(\frac{m_\beta}{kT} \right)^2 h_i^\beta, \quad (3.1.80)$$

$$\Lambda_i^\beta = -\frac{1}{T} u_i^\beta + \frac{m_\beta}{\rho_\beta} \frac{1}{kT^2} q_i^\beta + \frac{m_\beta}{\rho_\beta} \frac{1}{kT^2} h_i^\beta. \quad (3.1.81)$$

Assim, a função de distribuição f_β fica completamente determinada:

$$\begin{aligned} f_\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t) &= \frac{\rho_\beta}{m_\beta} \frac{(m_\beta I_\beta)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi kT)^3} \exp \left(-\frac{m_\beta}{2kT} \xi_\beta^2 - \frac{I_\beta}{2kT} w_\beta^2 \right) \left\{ 1 + \left(\frac{m_\beta}{kT} \right)^2 \frac{p_{(ij)}^\beta}{2\rho_\beta} \xi_i^\beta \xi_j^\beta \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{m_\beta}{kT} \right)^2 \frac{\varpi_\beta}{2\rho_\beta} \left(\xi_\beta^2 - \frac{I_\beta}{m_\beta} w_\beta^2 \right) + \left(\frac{m_\beta}{kT} \right)^2 \frac{q_i^\beta}{\rho_\beta} \left(\frac{m_\beta}{5kT} \xi_\beta^2 - 1 \right) \xi_i^\beta \right\} \end{aligned}$$

$$+ \left(\frac{m_\beta}{kT} \right)^2 \frac{h_i^\beta}{\rho_\beta} \left(\frac{I_\beta}{3kT} \omega_\beta^2 - 1 \right) \xi_i^\beta + \frac{m_\beta}{kT} u_i^\beta \xi_i^\beta \}. \quad (3.1.82)$$

3.1.4 - Termos Constitutivos:

Para determinar os momentos da função de distribuição é necessário apenas substituir as funções f_α e f_β , definidas através das relações (3.1.66) e (3.1.82), nas equações (3.1.28), (3.1.29), (3.1.36), (3.1.37) e (3.1.43) e integrar nas respectivas velocidades. Os resultados finais são:

$$p_{ijk}^\alpha = \frac{2}{5} (q_i^\alpha \delta_{jk} + q_j^\alpha \delta_{ik} + q_k^\alpha \delta_{ij}), \quad (3.1.83)$$

$$p_{ijk}^\beta = \frac{2}{5} (q_i^\beta \delta_{jk} + q_j^\beta \delta_{ik} + q_k^\beta \delta_{ij}), \quad (3.1.84)$$

$$q_{ij}^\alpha = \frac{5}{2} \left(\frac{kT}{m_\alpha} \right)^2 \rho_\alpha \delta_{ij} + \frac{7}{2} \left(\frac{kT}{m_\alpha} \right) p_{(ij)}^\alpha, \quad (3.1.85)$$

$$q_{ij}^\beta = \frac{5}{2} \left(\frac{kT}{m_\beta} \right)^2 \rho_\beta \delta_{ij} + \frac{7}{2} \left(\frac{kT}{m_\beta} \right) p_{(ij)}^\beta + 5 \left(\frac{kT}{m_\beta} \right) \omega_\beta \delta_{ij}, \quad (3.1.86)$$

$$h_{ij}^\beta = \frac{3}{2} \left(\frac{kT}{m_\beta} \right)^2 \rho_\beta \delta_{ij} + \frac{3}{2} \left(\frac{kT}{m_\beta} \right) p_{(ij)}^\beta. \quad (3.1.87)$$

Foram desprezados todos os termos não lineares. As fórmulas usadas para proceder a integração encontram-se no Apêndice A1.

Os termos de produção requerem um cálculo mais trabalhoso. Primeiro todas as velocidades finais devem ser transformadas em velocidades iniciais, através das equações deduzidas na seção 2.1. Depois, substituímos as velocidades peculiares C_i^α e C_i^β e velocidades moleculares c_i^α e c_i^β pelas velocidades peculiares em relação à mistura ξ_i^α e ξ_i^β e velocidades de difusão u_i^α e u_i^β . Por último, fazemos uma mudança nas variáveis de integração, introduzindo as velocidades do centro de massa linear G e angular Z e ainda as velocidades relativa linear g e angular z , dependendo do tipo de colisão:

(i) Colisão $\alpha - \alpha$:

$$G_\alpha = \frac{1}{2} (\xi_\alpha^1 + \xi_\alpha), \quad g_\alpha = \xi_\alpha^1 - \xi_\alpha. \quad (3.1.88)$$

(ii) Colisão $\alpha - \beta$:

$$G_{\beta\alpha} = \frac{m_{\alpha\beta}}{m_\beta} \xi_\alpha + \frac{m_{\alpha\beta}}{m_\alpha} \xi_\beta, \quad g_{\beta\alpha} = \xi_\beta - \xi_\alpha, \quad Z_{\beta\alpha} = z_{\beta\alpha} = w_\beta. \quad (3.1.89)$$

(iii) Colisão $\beta - \beta$:

$$G_\beta = \frac{1}{2} (\xi_\beta^1 + \xi_\beta), \quad g_\beta = \xi_\beta^1 - \xi_\beta, \quad Z_\beta = \frac{1}{2} (w_\beta^1 + w_\beta), \quad z_\beta = w_\beta^1 - w_\beta. \quad (3.1.90)$$

Para os três tipos de colisão o Jacobiano da transformação é unitário, ou seja:

$$dc_\alpha dc_\alpha^1 = d\xi_\alpha d\xi_\alpha^1 = dg_\alpha dG_\alpha, \quad (3.1.91)$$

$$dc_\alpha dc_\beta = d\xi_\alpha d\xi_\beta = dg_{\beta\alpha} dG_{\beta\alpha}, \quad (3.1.92)$$

$$dc_\beta dc_\beta^1 d\mathbf{w}_\beta d\mathbf{w}_\beta^1 = d\xi_\beta d\xi_\beta^1 d\mathbf{w}_\beta d\mathbf{w}_\beta^1 = dg_{\beta\beta} dG_{\beta\beta} dz_\beta dZ_\beta. \quad (3.1.93)$$

No Apêndice A2 encontra-se um cálculo mais detalhado de um termo de produção. Aqui nos limitaremos apenas aos resultados, devidamente linearizados:

$$P_i^{\alpha\beta} = \frac{8}{3} \left(\frac{2\pi m_{\alpha\beta}}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} n_\alpha n_\beta a_{\alpha\beta}^2 \left[kT(u_i^\beta - u_i^\alpha) + \frac{1}{5} m_{\alpha\beta} \left(\frac{q_i^\beta}{\rho_\beta} - \frac{q_i^\alpha}{\rho_\alpha} \right) \right], \quad (3.1.94)$$

$$P_i^{\beta\alpha} = -\frac{8}{3} \left(\frac{2\pi m_{\alpha\beta}}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} n_\alpha n_\beta a_{\alpha\beta}^2 \left[kT(u_i^\beta - u_i^\alpha) + \frac{1}{5} m_{\alpha\beta} \left(\frac{q_i^\beta}{\rho_\beta} - \frac{q_i^\alpha}{\rho_\alpha} \right) \right], \quad (3.1.95)$$

$$P_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{16}{3} (2\pi kT m_{\alpha\beta})^{\frac{1}{2}} n_\alpha n_\beta \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)} \left[\frac{m_\beta}{\rho_\beta} \omega_\beta \delta_{ij} - \frac{p_{(ij)}^\alpha}{\rho_\alpha} \left(m_\alpha + \frac{3}{5} m_\beta \right) + \frac{2}{5} \frac{m_\beta}{\rho_\beta} p_{(ij)}^\beta \right], \quad (3.1.96)$$

$$P_{ij}^{\beta\alpha} = -\frac{16}{3} (2\pi kT m_{\alpha\beta})^{\frac{1}{2}} n_\alpha n_\beta \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)} \left[\frac{m_\beta}{\rho_\beta} \omega_\beta \delta_{ij} + \frac{p_{(ij)}^\beta}{\rho_\beta} \left(m_\beta + \frac{3}{5} m_\alpha \right) - \frac{2}{5} \frac{m_\alpha}{\rho_\alpha} p_{(ij)}^\alpha \right], \quad (3.1.97)$$

$$Q_i^{\alpha\beta} = 4(2\pi kT m_{\alpha\beta})^{\frac{1}{2}} n_\alpha n_\beta \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)} \left[\left(\frac{5}{3} + \frac{2m_\beta}{m_\alpha} \right) kT(u_i^\beta - u_i^\alpha) - \frac{q_i^\alpha}{\rho_\alpha} \frac{1}{(m_\alpha + m_\beta)} \left(2m_\alpha^2 + \frac{6}{5} m_\beta^2 + \frac{7}{5} m_\alpha m_\beta \right) + \frac{q_i^\beta}{\rho_\beta} \frac{1}{(m_\alpha + m_\beta)} \left(\frac{1}{3} m_\alpha m_\beta + \frac{32}{15} m_\beta^2 \right) \right], \quad (3.1.98)$$

$$Q_i^{\beta\alpha} = -4(2\pi kT m_{\alpha\beta})^{\frac{1}{2}} n_\alpha n_\beta \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)} \left[\left(\frac{5}{3} + \frac{2m_\alpha}{m_\beta} \right) kT(u_i^\beta - u_i^\alpha) + \frac{q_i^\beta}{\rho_\beta} \frac{1}{(m_\alpha + m_\beta)} \left(2m_\beta^2 + \frac{6}{5} m_\alpha^2 + \frac{7}{5} m_\alpha m_\beta \right) - \frac{q_i^\alpha}{\rho_\alpha} \frac{1}{(m_\alpha + m_\beta)} \left(\frac{1}{3} m_\alpha m_\beta + \frac{32}{15} m_\alpha^2 \right) \right], \quad (3.1.99)$$

$$H_i^{\beta\alpha} = -4(2\pi kT m_{\alpha\beta})^{\frac{1}{2}} n_\alpha n_\beta \frac{a_{\alpha\beta}^2}{m_\beta} \left[kT(u_i^\beta - u_i^\alpha) + \frac{m_{\alpha\beta}}{5} \left(\frac{q_i^\beta}{\rho_\beta} - \frac{q_i^\alpha}{\rho_\alpha} \right) + \frac{2}{3} \frac{m_\beta}{\rho_\beta} h_i^\beta \right], \quad (3.1.100)$$

$$P_{ij}^\alpha = -\frac{16}{5} \left(\frac{\pi kT}{m_\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} n_\alpha a_\alpha^2 p_{(ij)}^\alpha, \quad (3.1.101)$$

$$P_{ij}^\beta = -\frac{1}{(1 + \kappa_\beta)^2} \left(\frac{\pi kT}{m_\beta} \right)^{\frac{1}{2}} n_\beta a_\beta^2 \left[\frac{32}{3} \kappa_\beta \omega_\beta \delta_{ij} + \frac{8}{15} (13\kappa_\beta + 6) p_{(ij)}^\beta \right], \quad (3.1.102)$$

$$Q_i^\alpha = -\frac{32}{15} \left(\frac{\pi kT}{m_\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} n_\alpha a_\alpha^2 q_i^\alpha, \quad (3.1.103)$$

$$Q_i^\beta = \frac{1}{(1 + \kappa_\beta)^2} \left(\frac{\pi k T}{m_\beta} \right)^{\frac{1}{2}} n_\beta a_\beta^2 \left[-\frac{8}{15} (4 + 17\kappa_\beta) q_i^\beta + \frac{40}{9} \kappa_\beta h_i^\beta \right], \quad (3.1.104)$$

$$H_i^\beta = \frac{1}{(1 + \kappa_\beta)^2} \left(\frac{\pi k T}{m_\beta} \right)^{\frac{1}{2}} n_\beta a_\beta^2 \left[\frac{8}{3} \kappa_\beta q_i^\beta - \frac{8}{3} (2\kappa_\beta^2 + 2\kappa_\beta + 1) h_i^\beta \right]. \quad (3.1.105)$$

Quando substituimos os termos constitutivos nas equações de balanço, estas passam a ser denominadas de *equações de campo*. Cada solução do sistema formado pelas equações de campo é denominado de *processo termodinâmico*.

3.2 - A Teoria de 6 Campos Escalares:

Embora a teoria de 29 campos esteja completamente determinada (todos os termos constitutivos são conhecidos), não é possível ainda calcular os coeficientes de transporte, como a viscosidade cisalhante e volumétrica, difusão, termo-difusão e condutividade térmica da mistura. Isto exige uma redução dos 29 campos iniciais para apenas 6 campos escalares. São eles:

(i) densidade da mistura:

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \rho_\alpha(\mathbf{x}, t) + \rho_\beta(\mathbf{x}, t) = \int m_\alpha f_\alpha dc_\alpha + \int m_\beta f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta, \quad (3.2.1)$$

(ii) velocidade linear da mistura:

$$v_i(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\rho} [\rho_\alpha v_i^\alpha(\mathbf{x}, t) + \rho_\beta v_i^\beta(\mathbf{x}, t)] = \frac{1}{\rho} \left[\int m_\alpha c_i^\alpha f_\alpha dc_\alpha + \int m_\beta c_i^\beta f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta \right], \quad (3.2.2)$$

(iii) temperatura da mistura:

$$T(\mathbf{x}, t) = \frac{2}{3n_\alpha k} \int m_\alpha \frac{C_\alpha^2}{2} f_\alpha dc_\alpha = \frac{1}{3n_\beta k} \int \left(m_\beta \frac{C_\beta^2}{2} + I_\beta \frac{w_\beta^2}{2} \right) f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta, \quad (3.2.3)$$

(iv) concentração parcial:

$$c_\alpha(\mathbf{x}, t) = \frac{\rho_\alpha(\mathbf{x}, t)}{\rho(\mathbf{x}, t)}. \quad (3.2.4)$$

Neste caso a concentração está definida para o constituinte monoatômico, mas também é possível definir para o poliatômico:

$$c_\beta(\mathbf{x}, t) = \frac{\rho_\beta(\mathbf{x}, t)}{\rho(\mathbf{x}, t)}. \quad (3.2.5)$$

e pela equação (3.2.1) é fácil perceber que a soma das concentrações é obviamente unitária:

$$c_\alpha(\mathbf{x}, t) + c_\beta(\mathbf{x}, t) = 1. \quad (3.2.6)$$

3.2.1 - Equações de Balanço:

As equações de balanço necessárias provêm da teoria de 29 campos com algumas modificações:

(i) Balanço de massa da mistura: somam-se as equações de balanço de massa de cada constituinte (3.1.19) e (3.1.20):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0. \quad (3.2.7)$$

(ii) Balanço de momento linear da mistura: somam-se as equações correspondentes ao balanço de momento linear parcial (3.1.21) e (3.1.22):

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_i v_j + p_{ij}) = \rho_\alpha F_i^\alpha + \rho_\beta F_i^\beta, \quad (3.2.8)$$

onde:

$$p_{ij} = p_{ij}^\alpha + p_{ij}^\beta + \rho_\alpha u_i^\alpha u_j^\alpha + \rho_\beta u_i^\beta u_j^\beta. \quad (3.2.9)$$

(iii) Balanço de energia da mistura: substitui-se ψ_α e ψ_β nas equações de transporte (2.4.7) e (2.4.14) por $\psi_\alpha = \frac{1}{2} m_\alpha c_\alpha^2$, e $\psi_\beta = \frac{1}{2} m_\beta c_\beta^2 + \frac{1}{2} I_\beta \omega_\beta^2$ †:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(\epsilon + \frac{1}{2} v^2 \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\rho \left(\epsilon + \frac{1}{2} v^2 \right) v_i + q_i + p_{ij} v_j \right] = \rho_\alpha v_i^\alpha F_i^\alpha + \rho_\beta v_i^\beta F_i^\beta, \quad (3.2.10)$$

onde foram introduzidas algumas definições:

$$\rho \epsilon = \rho_\alpha \epsilon_\alpha + \rho_\beta \epsilon_\beta + \frac{1}{2} (\rho_\alpha u_\alpha^2 + \rho_\beta u_\beta^2), \quad (3.2.11)$$

$$q_i = q_i^\alpha + q_i^\beta + h_i^\beta + \rho_\alpha \left(\epsilon_\alpha + \frac{1}{2} u_\alpha^2 \right) u_i^\alpha + \rho_\beta \left(\epsilon_\beta + \frac{1}{2} u_\beta^2 \right) u_i^\beta + p_{ij}^\alpha u_j^\alpha + p_{ij}^\beta u_j^\beta. \quad (3.2.12)$$

(iv) Balanço de concentração parcial: é obtida através da divisão da equação (3.1.19) pela densidade da mistura, ρ :

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + v_i \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho_\alpha u_i^\alpha}{\partial x_i} = 0. \quad (3.2.13)$$

Nesta teoria os termos constitutivos passam a ser:

u_i^α	velocidade de difusão,
p_{ij}	tensor pressão da mistura,
q_i	fluxo de calor da mistura,

† Para se obter o balanço de energia da mistura é necessário somar as duas equações logo após as substituições de ψ_α e ψ_β .

os quais devem ser expressos em função dos 6 campos básicos. As 24 equações de balanço restantes, após algumas modificações e a respectiva linearização, serão usadas para determinar estes termos constitutivos que estão definidos em função de u_i^α , $p_{(ij)}^\alpha$, $p_{(ij)}^\beta$, ϖ_β , q_i^α , q_i^β e h_i^β .

(i) equação linearizada da velocidade de difusão: dividindo as equações de balanço de momento linear parcial pelas respectivas densidades parciais, obtém-se:

$$\frac{\partial v_i^\alpha}{\partial t} + \frac{1}{\rho_\alpha} \left[\frac{\partial p_\alpha^E}{\partial x_i} + \frac{\partial p_{(ij)}^\alpha}{\partial x_j} \right] = F_i^\alpha + \frac{1}{\rho_\alpha} P_i^{\alpha\beta}, \quad (3.2.14)$$

$$\frac{\partial v_i^\beta}{\partial t} + \frac{1}{\rho_\beta} \left[\frac{\partial p_\beta^E}{\partial x_i} + \frac{\partial \varpi_\beta}{\partial x_i} + \frac{\partial p_{(ij)}^\beta}{\partial x_j} \right] = F_i^\beta + \frac{1}{\rho_\beta} P_i^{\beta\alpha}. \quad (3.2.15)$$

Se subtrairmos uma equação da outra, a expressão final linearizada resulta em:

$$\begin{aligned} \rho_\alpha \frac{\partial u_i^\alpha}{\partial t} + \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} \left[\frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_\alpha^E}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho_\beta} \frac{\partial p_\beta^E}{\partial x_i} - (F_i^\alpha - F_i^\beta) \right] \\ + \frac{\rho_\beta}{\rho} \frac{\partial p_{(ij)}^\alpha}{\partial x_j} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \frac{\partial p_{(ij)}^\beta}{\partial x_j} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \frac{\partial \varpi_\beta}{\partial x_i} = P_i^{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (3.2.16)$$

onde a expressão entre colchetes é denominada de força generalizada de difusão, d_i^α †:

$$d_i^\alpha = \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho p^E} \left[\frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_\alpha^E}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho_\beta} \frac{\partial p_\beta^E}{\partial x_i} - (F_i^\alpha - F_i^\beta) \right], \quad (3.2.17)$$

e a equação linearizada para a velocidade de difusão passa a ser:

$$\rho_\alpha \frac{\partial u_i^\alpha}{\partial t} + p^E d_i^\alpha + \frac{\rho_\beta}{\rho} \frac{\partial p_{(ij)}^\alpha}{\partial x_j} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \frac{\partial p_{(ij)}^\beta}{\partial x_j} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \frac{\partial \varpi_\beta}{\partial x_i} = P_i^{\alpha\beta}. \quad (3.2.18)$$

(ii) equações linearizadas para $p_{(ij)}^\alpha$, $p_{(ij)}^\beta$ e ϖ_β : substitui-se os momentos da função de distribuição p_{ijk}^α e p_{ijk}^β , definidos através das relações (3.1.83) e (3.1.84), nas equações de balanço do tensor pressão parcial. O resultado linearizado é:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial t} + \frac{2}{5} \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial x_j} + \frac{2}{5} \frac{\partial q_j^\alpha}{\partial x_i} + \frac{2}{5} \frac{\partial q_r^\alpha}{\partial x_r} \delta_{ij} + p_\alpha^E \left(\frac{\partial u_r^\alpha}{\partial x_r} + \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right) \delta_{ij} \\ + p_\alpha^E \left(\frac{\partial u_i^\alpha}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j^\alpha}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) = P_i^\alpha + P_i^{\alpha\beta}, \end{aligned}$$

† Para mais detalhes vide Apêndice A3.

e ainda:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_{ij}^\beta}{\partial t} + \frac{2}{5} \frac{\partial q_i^\beta}{\partial x_j} + \frac{2}{5} \frac{\partial q_j^\beta}{\partial x_i} + \frac{2}{5} \frac{\partial q_r^\beta}{\partial x_r} \delta_{ij} + p_\beta^E \left(\frac{\partial u_r^\beta}{\partial x_r} + \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right) \delta_{ij} \\ + p_\beta^E \left(\frac{\partial u_i^\beta}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j^\beta}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) = P_i^\beta + P_i^{\beta\alpha}. \end{aligned}$$

Se subtrairmos das equações acima o respectivo traço dividido por três, que é obtido quando contraímos os índices ($i = j$):

$$\frac{\partial p_\alpha^E}{\partial t} + \frac{2}{3} \frac{\partial q_r^\alpha}{\partial x_r} + \frac{5}{3} p_\alpha^E \left(\frac{\partial u_r^\alpha}{\partial x_r} + \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right) = \frac{1}{3} (P_{rr}^\alpha + P_{rr}^{\alpha\beta}), \quad (3.2.19)$$

$$\frac{\partial p_\beta^E}{\partial t} + \frac{\partial \varpi_\beta}{\partial t} + \frac{2}{3} \frac{\partial q_r^\beta}{\partial x_r} + \frac{5}{3} p_\beta^E \left(\frac{\partial u_r^\beta}{\partial x_r} + \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right) = \frac{1}{3} (P_{rr}^\beta + P_{rr}^{\beta\alpha}), \quad (3.2.20)$$

encontraremos as equações para $p_{(ij)}^\alpha$ e $p_{(ij)}^\beta$:

$$\frac{\partial p_{(ij)}^\alpha}{\partial t} + \frac{4}{5} \frac{\partial q_{(i}^\alpha}{\partial x_{j)}} + 2p_\alpha^E \left(\frac{\partial u_{(i}^\alpha}{\partial x_{j)}} + \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_{j)}} \right) = P_{(ij)}^\alpha + P_{(ij)}^{\alpha\beta}, \quad (3.2.21)$$

$$\frac{\partial p_{(ij)}^\beta}{\partial t} + \frac{4}{5} \frac{\partial q_{(i}^\beta}{\partial x_{j)}} + 2p_\beta^E \left(\frac{\partial u_{(i}^\beta}{\partial x_{j)}} + \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_{j)}} \right) = P_{(ij)}^\beta + P_{(ij)}^{\beta\alpha}. \quad (3.2.22)$$

Por outro lado, se multiplicarmos as equações (3.2.19) e (3.2.20) por $\frac{3}{2}$ e 3, respectivamente, e somarmos as equações resultantes, chegaremos à equação para a pressão dinâmica ϖ_β :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varpi_\beta}{\partial t} + \frac{1}{3} n_\beta kT \frac{\partial v_r}{\partial x_r} + \frac{1}{3} n_\beta kT \frac{\partial u_r^\beta}{\partial x_r} + \frac{1}{3} \frac{\partial q_r^\beta}{\partial x_r} - \frac{1}{3} \frac{\partial h_r^\beta}{\partial x_r} \\ + \frac{1}{3} \rho_\alpha u_i^\alpha (F_i^\alpha - F_i^\beta) = \frac{1}{3} (P_{rr}^\beta + \frac{1}{2} P_{rr}^{\beta\alpha}), \end{aligned} \quad (3.2.23)$$

onde a derivada temporal da temperatura foi eliminada através do balanço de energia, equação (3.2.10).

(iii) equações linearizadas para q_i^α , q_i^β e h_i^β : a substituição dos momentos da função de distribuição q_{ij}^α , q_{ij}^β e h_{ij}^β , definidos pelas relações (3.1.85), (3.1.86) e (3.1.87) nas equações de balanço do fluxo de calor translacional e rotacional parcial, e a posterior linearização fornecem as equações desejadas:

$$\frac{\partial q_i^\alpha}{\partial t} + \frac{5}{2} \rho_\alpha \left(\frac{k}{m_\alpha} \right)^2 T \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{kT}{m_\alpha} \frac{\partial p_{(ij)}^\alpha}{\partial x_j} = Q_i^\alpha + Q_i^{\alpha\beta} - \frac{5}{2} \frac{kT}{m_\alpha} P_i^{\alpha\beta}, \quad (3.2.24)$$

$$\frac{\partial q_i^\beta}{\partial t} + \frac{5}{2} \rho_\beta \left(\frac{k}{m_\beta} \right)^2 T \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{kT}{m_\beta} \frac{\partial p_{(ij)}^\beta}{\partial x_j} + \frac{5}{2} \frac{kT}{m_\beta} \frac{\partial \varpi_\beta}{\partial x_i} = Q_i^\beta + Q_i^{\beta\alpha} - \frac{5}{2} \frac{kT}{m_\beta} P_i^{\beta\alpha}, \quad (3.2.25)$$

$$\frac{\partial h_i^\beta}{\partial t} + \frac{3}{2} \rho_\beta \left(\frac{k}{m_\beta} \right)^2 T \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{3}{2} \frac{kT}{m_\beta} \frac{\partial \varpi_\beta}{\partial x_i} = H_i^\beta + H_i^{\beta\alpha} - \frac{3}{2} \frac{kT}{m_\beta} P_i^{\beta\alpha}. \quad (3.2.26)$$

Temos agora as equações necessárias para determinar os termos constitutivos desta teoria.

3.2.2 - Iteração Maxwelliana:

Para obter os termos constitutivos iremos utilizar um procedimento conhecido como *iteração Maxwelliana* [5]: substitui-se no lado esquerdo das equações linearizadas os valores em equilíbrio dos termos constitutivos:

$$u_i^\alpha = p_{\langle ij \rangle}^\alpha = p_{\langle ij \rangle}^\beta = \varpi_\beta = q_i^\alpha = q_i^\beta = h_i^\beta = 0,$$

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

$$(p_\alpha^E + p_\beta^E) d_i^\alpha = P_i^{\alpha\beta}, \quad (3.2.27)$$

$$2p_\alpha^E \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} = P_{\langle ij \rangle}^\alpha + P_{\langle ij \rangle}^{\alpha\beta}, \quad (3.2.28)$$

$$2p_\beta^E \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} = P_{\langle ij \rangle}^\beta + P_{\langle ij \rangle}^{\beta\alpha}, \quad (3.2.29)$$

$$\frac{5}{2} \rho_\alpha \left(\frac{k}{m_\alpha} \right)^2 T \frac{\partial T}{\partial x_i} = Q_i^\alpha + Q_i^{\alpha\beta} - \frac{5}{2} \frac{kT}{m_\alpha} P_i^{\alpha\beta}, \quad (3.2.30)$$

$$\frac{5}{2} \rho_\beta \left(\frac{k}{m_\beta} \right)^2 T \frac{\partial T}{\partial x_i} = Q_i^\beta + Q_i^{\beta\alpha} - \frac{5}{2} \frac{kT}{m_\beta} P_i^{\beta\alpha}, \quad (3.2.31)$$

$$\frac{3}{2} \rho_\beta \left(\frac{k}{m_\beta} \right)^2 T \frac{\partial T}{\partial x_i} = H_i^\beta + H_i^{\beta\alpha} - \frac{3}{2} \frac{kT}{m_\beta} P_i^{\beta\alpha}, \quad (3.2.32)$$

$$n_\beta kT \frac{\partial v_r}{\partial x_r} = P_{rr}^\beta + \frac{1}{2} P_{rr}^{\beta\alpha}. \quad (3.2.33)$$

A solução destas equações fornece as leis de Navier-Stokes, Fick e Fourier, as quais serão exploradas ao final deste capítulo. Nos limitaremos somente a esta primeira iteração.

A iteração Maxwelliana desacoplou o sistema inicial de 23 equações escalares, (3.2.18), (3.2.21)–(3.2.26), resultando em 2 sistemas independentes:

$$\begin{cases} 2A_1 T^{\frac{1}{2}} \partial v_{\langle i} / \partial x_{j \rangle} = B_1 p_{\langle ij \rangle}^\alpha + B_2 p_{\langle ij \rangle}^\beta, \\ 2A_2 T^{\frac{1}{2}} \partial v_{\langle i} / \partial x_{j \rangle} = B_3 p_{\langle ij \rangle}^\alpha + B_4 p_{\langle ij \rangle}^\beta, \end{cases} \quad (3.2.34)$$

$$\begin{cases} C_1 T^{\frac{1}{2}} d_i^\alpha = D_1 \rho T u_i^\alpha + D_2 q_i^\alpha + D_3 q_i^\beta + D_4 h_i^\beta, \\ C_2 T^{\frac{1}{2}} \partial T / \partial x_i = D_5 \rho T u_i^\alpha + D_6 q_i^\alpha + D_7 q_i^\beta + D_8 h_i^\beta, \\ C_3 T^{\frac{1}{2}} \partial T / \partial x_i = D_9 \rho T u_i^\alpha + D_{10} q_i^\alpha + D_{11} q_i^\beta + D_{12} h_i^\beta, \\ C_4 T^{\frac{1}{2}} \partial T / \partial x_i = D_{13} \rho T u_i^\alpha + D_{14} q_i^\alpha + D_{15} q_i^\beta + D_{16} h_i^\beta. \end{cases} \quad (3.2.35)$$

e ainda uma equação para a pressão dinâmica:

$$E_1 T^{\frac{1}{2}} \frac{\partial v_r}{\partial x_r} = F_1 \varpi_\beta \quad (3.2.36)$$

onde:

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{k}{m_\alpha} c_\alpha, \\ A_2 &= \frac{k}{m_\beta} (1 - c_\alpha), \\ B_1 &= -\frac{16}{5} \frac{a_\alpha^2}{m_\alpha} \left(\frac{\pi k}{m_\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} c_\alpha - \frac{16}{15} \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{m_\alpha}{(m_\alpha + m_\beta)^2} a_{\alpha\beta}^2 \left(5 + 3 \frac{m_\beta}{m_\alpha} \right) (1 - c_\alpha), \\ B_2 &= \frac{32}{15} \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{m_\beta}{(m_\alpha + m_\beta)^2} a_{\alpha\beta}^2 c_\alpha, \\ B_3 &= \frac{32}{15} \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{m_\alpha}{(m_\alpha + m_\beta)^2} a_{\alpha\beta}^2 (1 - c_\alpha), \\ B_4 &= -\frac{8}{15} \frac{a_\beta^2}{m_\beta} \left(\frac{\pi k}{m_\beta} \right)^{\frac{1}{2}} (1 - c_\alpha) \frac{(13\kappa_\beta + 6)}{(1 + \kappa_\beta)^2} - \frac{16}{15} \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{m_\beta}{(m_\alpha + m_\beta)^2} a_{\alpha\beta}^2 \left(5 + 3 \frac{m_\alpha}{m_\beta} \right) c_\alpha, \\ C_1 &= \frac{k}{m_\alpha} c_\alpha + \frac{k}{m_\beta} (1 - c_\alpha), \\ C_2 &= \frac{5}{2} \left(\frac{k}{m_\alpha} \right)^2 c_\alpha, \\ C_3 &= \frac{5}{2} \left(\frac{k}{m_\beta} \right)^2 (1 - c_\alpha), \\ C_4 &= \frac{3}{2} \left(\frac{k}{m_\beta} \right)^2 (1 - c_\alpha), \\ D_1 &= -\frac{8}{3} \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{m_\alpha + m_\beta} c_\alpha, \\ D_2 &= -\frac{8}{15} \left(\frac{2\pi}{m_{\alpha\beta} k} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{m_{\alpha\beta}}{m_\alpha + m_\beta} a_{\alpha\beta}^2 (1 - c_\alpha), \\ D_3 &= \frac{8}{15} \left(\frac{2\pi}{m_{\alpha\beta} k} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{m_{\alpha\beta}}{m_\alpha + m_\beta} a_{\alpha\beta}^2 c_\alpha, \\ D_4 &= 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_5 &= -\frac{4}{3} \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} k \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_{\alpha} + m_{\beta})^2} \left(5 + 6 \frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}} \right) c_{\alpha} + \frac{20}{3} \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{k}{m_{\alpha}} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{m_{\alpha} + m_{\beta}} c_{\alpha}, \\
D_6 &= -\frac{32}{15} \left(\frac{\pi k}{m_{\alpha}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{a_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} c_{\alpha} - \frac{4}{15} \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_{\alpha} + m_{\beta})^3} (30m_{\alpha}^2 + 16m_{\alpha}m_{\beta} + 13m_{\beta}^2)(1 - c_{\alpha}), \\
D_7 &= \frac{4}{15} \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_{\alpha} + m_{\beta})^3} (32m_{\beta}^2 + 5m_{\alpha}m_{\beta})c_{\alpha} - \frac{4}{3} \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{m_{\alpha\beta}}{m_{\alpha}} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{m_{\alpha} + m_{\beta}} c_{\alpha}, \\
D_8 &= 0, \\
D_9 &= \frac{4}{3} \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} k \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_{\alpha} + m_{\beta})^2} \left(5 + 6 \frac{m_{\alpha}}{m_{\beta}} \right) c_{\alpha} - \frac{20}{3} \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{k}{m_{\beta}} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{m_{\alpha} + m_{\beta}} c_{\alpha}, \\
D_{10} &= \frac{36}{5} \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_{\alpha} + m_{\beta})^3} m_{\alpha}^2 (1 - c_{\alpha}) \\
D_{11} &= -\frac{8}{15} \left(\frac{\pi k}{m_{\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{a_{\beta}^2}{m_{\beta}} \frac{(4 + 17\kappa_{\beta})}{(1 + \kappa_{\beta})^2} (1 - c_{\alpha}) \\
&\quad - \frac{4}{15} \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_{\alpha} + m_{\beta})^3} (30m_{\beta}^2 + 16m_{\alpha}m_{\beta} + 13m_{\alpha}^2)c_{\alpha}, \\
D_{12} &= \frac{40}{9} \left(\frac{\pi k}{m_{\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{a_{\beta}^2}{m_{\beta}} \frac{\kappa_{\beta}}{(1 + \kappa_{\beta})^2} (1 - c_{\alpha}), \\
D_{13} &= 0, \\
D_{14} &= 0, \\
D_{15} &= \frac{8}{3} \left(\frac{\pi k}{m_{\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{a_{\beta}^2}{m_{\beta}} \frac{\kappa_{\beta}}{(1 + \kappa_{\beta})^2} (1 - c_{\alpha}), \\
D_{16} &= -\frac{8}{3} \left(\frac{\pi k}{m_{\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{a_{\beta}^2}{m_{\beta}} \frac{(2\kappa_{\beta}^2 + 2\kappa_{\beta} + 1)}{(1 + \kappa_{\beta})^2} (1 - c_{\alpha}) - \frac{8}{3} \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{m_{\alpha} + m_{\beta}} c_{\alpha}. \\
E_1 &= (1 - c_{\alpha})k, \\
F_1 &= -32 \left(\frac{\pi k}{m_{\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\kappa_{\beta}}{(1 + \kappa_{\beta})^2} a_{\beta}^2 (1 - c_{\alpha}) - 8(2\pi k m_{\alpha\beta})^{\frac{1}{2}} \frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{m_{\alpha} + m_{\beta}} c_{\alpha}.
\end{aligned}$$

Precisamos agora resolver os dois sistemas de equações, que irão fornecer $p_{(ij)}^{\alpha}$, $p_{(ij)}^{\beta}$, q_i^{α} , q_i^{β} , h_i^{β} e u_i^{α} ; e ainda encontrar ϖ_{β} , o que se faz diretamente através da equação (3.2.36).

3.2.3 - Os Termos Constitutivos e os Coeficientes de Transporte:

A solução do sistema (3.2.34) fornece as seguintes relações para os deviantes do tensor pressão:

$$p_{(ij)}^{\alpha} = -2\mu_{\alpha} \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_{j)}}, \quad p_{(ij)}^{\beta} = -2\mu_{\beta} \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_{j)}}, \quad (3.2.37)$$

onde:

$$\mu_\alpha = \frac{A_1 B_4 - A_2 B_2}{B_1 B_4 - B_2 B_3} T^{\frac{1}{2}}, \quad \mu_\beta = \frac{A_2 B_1 - A_1 B_3}{B_1 B_4 - B_2 B_3} T^{\frac{1}{2}}. \quad (3.2.38)$$

A pressão dinâmica é obtida diretamente da equação (3.2.36):

$$\varpi_\beta = -\eta \frac{\partial v_r}{\partial x_r}, \quad (3.2.39)$$

onde:

$$\eta = \frac{E_1}{F_1} T^{\frac{1}{2}} = n_\beta \left[32 \frac{\kappa_\beta a_\beta^2}{(1 + \kappa_\beta)^2} \left(\frac{\pi}{kT m_\beta} \right)^{\frac{1}{2}} n_\beta + 8 \left(\frac{2\pi m_{\alpha\beta}}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{m_\alpha + m_\beta} n_\alpha \right]^{-1}. \quad (3.2.40)$$

Com os deviantes do tensor pressão e a pressão dinâmica determinados é possível agora expressar o tensor pressão da mistura através destas quantidades de acordo com (3.2.9)†:

$$p_{ij} = p_{ij}^\alpha + p_{ij}^\beta = p_{(ij)}^\alpha + p_{(ij)}^\beta + (p_\alpha^E + p_\beta^E + \varpi_\beta) \delta_{ij} = -2\mu \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_{j)}} - \eta \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \delta_{ij} + nkT \delta_{ij}, \quad (3.2.41)$$

onde:

$$\mu = \mu_\alpha + \mu_\beta = \frac{15}{32} \left(\frac{2kT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(m_\alpha + m_\beta)}{a_{\alpha\beta}^2 m_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}}} \frac{4c_\alpha(1 - c_\alpha) - A^* c_\alpha - B^*(1 - c_\alpha)}{4c_\alpha(1 - c_\alpha) - A^* B^*}, \quad (3.2.42)$$

com A^* e B^* definidos abaixo:

$$A^* = \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{(m_\alpha + m_\beta)}{m_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{a_\beta}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \frac{(6 + 13\kappa_\beta)}{(1 + \kappa_\beta)^2} \frac{(1 - c_\alpha)}{m_\beta^{\frac{1}{2}}} + (5m_\beta + 3m_\alpha) \frac{c_\alpha}{m_\alpha},$$

$$B^* = \frac{3\sqrt{2}}{2} \frac{(m_\alpha + m_\beta)}{m_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{a_\alpha}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \frac{c_\alpha}{m_\alpha^{\frac{1}{2}}} + (5m_\alpha + 3m_\beta) \frac{(1 - c_\alpha)}{m_\beta}.$$

A equação (3.2.41), que expressa a relação entre o tensor pressão da mistura e as suas causas (o deviante do gradiente de velocidade, o divergente da velocidade e a própria pressão) é conhecida como *lei de Navier-Stokes*. Os coeficientes de transporte, que fazem a conexão entre a força (causa) e o fluxo (efeito), são identificados como:

- μ coeficiente de viscosidade cisalhante,
- η coeficiente de viscosidade volumétrica.

† Considerando somente os termos lineares.

O outro sistema de equações pode ser escrito em uma forma matricial:

$$\begin{pmatrix} D_1 & D_2 & D_3 & 0 \\ D_5 & D_6 & D_7 & 0 \\ D_9 & D_{10} & D_{11} & D_{12} \\ 0 & 0 & D_{15} & D_{16} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \rho T u_i^\alpha \\ q_i^\alpha \\ q_i^\beta \\ h_i^\beta \end{pmatrix} = T^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} C_1 T d_i^\alpha \\ C_2 \frac{\partial T}{\partial x_i} \\ C_3 \frac{\partial T}{\partial x_i} \\ C_4 \frac{\partial T}{\partial x_i} \end{pmatrix}. \quad (3.2.43)$$

Como se trata de uma equação matricial de ordem 4 as soluções explícitas para os termos constitutivos são muito extensas e por esta razão não serão mostradas, apenas indicadas:

$$\rho T u_i^\alpha = M_1 T^{\frac{3}{2}} d_i^\alpha + M_2 T^{\frac{1}{2}} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (3.2.44)$$

$$q_i^\alpha = M_3 T^{\frac{3}{2}} d_i^\alpha + M_4 T^{\frac{1}{2}} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (3.2.45)$$

$$q_i^\beta = M_5 T^{\frac{3}{2}} d_i^\alpha + M_6 T^{\frac{1}{2}} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (3.2.46)$$

$$h_i^\beta = M_7 T^{\frac{3}{2}} d_i^\alpha + M_8 T^{\frac{1}{2}} \frac{\partial T}{\partial x_i}. \quad (3.2.47)$$

onde M_ν ($\nu = 1, \dots, 8$) é a solução da equação (3.2.43) expressa em função dos coeficientes C_δ ($\delta = 1, \dots, 4$) e D_γ ($\gamma = 1, \dots, 16$). Com base em (3.2.44) é possível reescrever a equação para a velocidade de difusão:

$$u_i^\alpha = -D'_{\alpha\beta} d_i^\alpha - D'_\alpha \frac{\partial \ln T}{\partial x_i}, \quad (3.2.48)$$

onde:

$$D'_{\alpha\beta} = -\frac{T^{\frac{1}{2}}}{\rho} M_1, \quad (3.2.49)$$

$$D'_\alpha = -\frac{T^{\frac{1}{2}}}{\rho} M_2. \quad (3.2.50)$$

A equação (3.2.48) é a representação matemática para a *lei generalizada de Fick*, que relaciona a velocidade de difusão à força generalizada de difusão e ao gradiente da temperatura, sendo que $D'_{\alpha\beta}$ e D'_α representam os coeficientes generalizados de difusão e de termo-difusão, respectivamente.

Como a velocidade de difusão é proporcional a d_i^α ; pode-se afirmar que este movimento das moléculas no gás é resultante de: (i) gradientes de densidade: quando a composição do gás não é uniforme, a difusão surge para reduzir estas diferenças e homogenizar a mistura; (ii) as forças externas podem causar efeitos distintos nos dois constituintes, resultando em velocidades de difusão diferentes para as duas moléculas; (iii) pressão não uniforme: quando isto acontece, as moléculas mais pesadas se deslocam para as regiões onde a pressão é maior.

Além disso, a velocidade de difusão possui uma componente devido a um gradiente de temperatura. Quando a difusão é causada pela não uniformidade da temperatura é denominada de termo-difusão.

Segundo Chapman-Cowling [1], a lei de Fick pode ser expressa como:

$$u_i^\alpha = -\frac{n^2}{n_\alpha n_\beta} (1 - c_\alpha) \left[D_{12} d_i^\alpha + D_T \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} \right], \quad (3.2.51)$$

onde D_{12} é identificado como o *coeficiente de difusão da mistura* e D_T como o *coeficiente de termo-difusão da mistura*. Se compararmos as equações (3.2.48) e (3.2.51), obtemos as seguintes relações:

$$D_{12} = \frac{m_\alpha}{m_\beta} \frac{c_\alpha}{\left[c_\alpha + \frac{m_\alpha}{m_\beta} (1 - c_\alpha) \right]^2} D'_{\alpha\beta}, \quad (3.2.52)$$

$$D_T = \frac{m_\alpha}{m_\beta} \frac{c_\alpha}{\left[c_\alpha + \frac{m_\alpha}{m_\beta} (1 - c_\alpha) \right]^2} D'_\alpha. \quad (3.2.53)$$

A razão entre D_{12} e D_T é denominada de *razão de termo-difusão*:

$$k_T = \frac{D_T}{D_{12}} = \frac{D'_\alpha}{D'_{\alpha\beta}}. \quad (3.2.54)$$

Muitos resultados recentes em termo-difusão têm sido apresentados em função de uma outra grandeza, denominada de *fator de termo-difusão*:

$$\alpha_{12} = \frac{n^2 k_T}{n_\alpha n_\beta} = \frac{1}{(1 - c_\alpha)} \frac{D'_\alpha}{D_{12}}. \quad (3.2.55)$$

A expressão linearizada para o fluxo de calor da mistura, obtida através da equação (3.2.12), também está relacionada à força generalizada de difusão e ao gradiente de temperatura e é conhecida como *lei generalizada de Fourier*:

$$q_i = -D^* d_i^\alpha - \lambda^* \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (3.2.56)$$

onde:

$$D^* = -(M_3 + M_5 + M_7) T^{\frac{3}{2}} - \left(\frac{5}{2} \frac{k}{m_\alpha} - 4 \frac{k}{m_\beta} \right) M_1 T^{\frac{3}{2}} c_\alpha, \quad (3.2.57)$$

$$\lambda^* = -(M_4 + M_6 + M_8) T^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{5}{2} \frac{k}{m_\alpha} - 4 \frac{k}{m_\beta} \right) M_2 T^{\frac{1}{2}} c_\alpha. \quad (3.2.58)$$

A lei de Fourier mostra que o fluxo de calor pode resultar tanto de diferenças na temperatura do gás, quanto do fluxo de moléculas. Este último processo pode ser reconhecido como um efeito inverso à termo-difusão, ou seja, uma difusão-térmica.

Quando não há difusão de moléculas na mistura ($u_i^\alpha = 0$), a relação entre a força generalizada de difusão e o gradiente de temperatura é expressa através de k_T :

$$d_i^\alpha = -k_T \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i}. \quad (3.2.59)$$

A substituição desta equação na lei de Fourier fornece uma relação simples para o fluxo de calor:

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (3.2.60)$$

onde λ é definido como o *coeficiente de condutividade térmica da mistura*:

$$\lambda = [k_T(M_3 + M_5 + M_7) - (M_4 + M_6 + M_8)]T^{\frac{1}{2}}. \quad (3.2.61)$$

Os gases em um estado não-uniforme atingem o estado de equilíbrio através do movimento de moléculas que transportam massa, momento linear, e energia. Ou seja, através dos fenômenos de transporte (difusão, viscosidade e condutividade térmica), os quais representam as tendências naturais para uniformizar a composição, velocidade e temperatura do gás.

No capítulo 5 serão mostrados os resultados (em forma de gráficos) para os coeficientes de viscosidade cisalhante e volumétrica, condutividade térmica, difusão e também para o fator de termo-difusão de misturas compostas de gases nobres com metano, tetrafluoreto de carbono e metano-deuterado. Os resultados foram comparados com medidas experimentais, existentes na literatura.

Capítulo 4

O MÉTODO DE CHAPMAN E ENSKOG

Neste capítulo mostraremos como é possível obter, através de uma outra forma, a solução da equação de Boltzmann. O método de Chapman-Enskog é caracterizado por aproximações sucessivas, mas como no capítulo 3 nos restringiremos somente à segunda aproximação.

4.1 Definições Básicas:

Vamos caracterizar uma mistura binária de gases monoatômicos e poliatômicos através de 6 campos escalares:

$\rho(\mathbf{x}, t)$	densidade da mistura,
$v_i(\mathbf{x}, t)$	velocidade linear da mistura,
$T(\mathbf{x}, t)$	temperatura da mistura,
$c_\alpha(\mathbf{x}, t)$	concentração parcial,

definidas pelas equações (3.2.1)–(3.2.4).

As equações de balanço para esta teoria são as mesmas da teoria de 6 campos do capítulo anterior:

(i) balanço de massa:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (4.1.1)$$

(ii) balanço de concentração parcial:

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + v_i \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho_\alpha v_i^\alpha}{\partial x_i} = 0, \quad (4.1.2)$$

(iii) balanço de momento linear:

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_i v_j + p_{ij}) = \rho_\alpha F_i^\alpha + \rho_\beta F_i^\beta, \quad (4.1.3)$$

(iv) balanço de energia:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(\epsilon + \frac{1}{2} v^2 \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\rho \left(\epsilon + \frac{1}{2} v^2 \right) v_i + q_i + p_{ij} v_j \right] = \rho_\alpha v_i^\alpha F_i^\alpha + \rho_\beta v_i^\beta F_i^\beta, \quad (4.1.4)$$

onde os termos constitutivos p_{ij} , q_i e u_i^α são definidos pelas equações (3.2.9), (3.2.12) e (3.1.16).

4.2 Funções de Distribuição:

Vamos dividir as funções de distribuição $f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ e $f_\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t)$ em dois termos, os quais representam a primeira e a segunda aproximação para estas funções:

$$f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) = f_\alpha^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) + f_\alpha^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t), \quad (4.2.1)$$

$$f_\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t) = f_\beta^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t) + f_\beta^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t). \quad (4.2.2)$$

O gás em um estado de equilíbrio é caracterizado pela função de distribuição de velocidades de Maxwell. Para processos próximos ao estado de equilíbrio a função de Maxwell dá a primeira aproximação para a função de distribuição. Portanto, os dois primeiros termos $f_\alpha^{(0)}$ e $f_\beta^{(0)}$ correspondem à função de Maxwell, que fornece os valores locais dos campos básicos para um gás monoatômico e poliatômico, respectivamente:

$$f_\alpha^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) = \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} \left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{m_\alpha}{2kT} C_\alpha^2 \right),$$

$$f_\beta^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t) = \frac{\rho_\beta}{m_\beta} \frac{(m_\beta I_\beta)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi kT)^3} \exp \left(-\frac{m_\beta}{2kT} C_\beta^2 - \frac{I_\beta}{2kT} w_\beta^2 \right). \quad (4.2.3)$$

A segunda aproximação será expressa como o produto entre a função de Maxwell e o seu desvio, $\Phi_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ e $\Phi_\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t)$:

$$f_\alpha^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) = f_\alpha^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) \Phi_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t), \quad (4.2.4)$$

$$f_\beta^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t) = f_\beta^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t) \Phi_\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t). \quad (4.2.5)$$

O desvio caracterizará o gás fora do equilíbrio, descrevendo assim os fenômenos de transporte como a viscosidade, condutividade térmica e a difusão. Desta maneira, as funções de distribuição, de acordo com (4.2.4) e (4.2.5), passam a ser:

$$f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) = f_\alpha^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) \{1 + \Phi_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)\}, \quad (4.2.6)$$

$$f_\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t) = f_\beta^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t) \{1 + \Phi_\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t)\}. \quad (4.2.7)$$

4.3 A Equação de Boltzmann e as Leis de Conservação:

Se substituirmos as equações (4.2.6) e (4.2.7) na equação de Boltzmann para o gás monoatômico e poliatômico, e levarmos em conta que estamos interessados em uma teoria linear, na qual devem ser desprezados produtos entre os desvios e as derivadas da função de distribuição local, e termos como:

$$\frac{\partial \Phi_{\alpha,\beta}}{\partial x_i}, \quad \Phi_\alpha \Phi_\beta, \quad \Phi_\alpha \Phi_\alpha^1, \quad \Phi_\beta \Phi_\beta^1$$

chegaremos às expressões:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial c_i^\alpha} &= \int f_\alpha^{(0)} f_\alpha^{(0)1} (\Phi_\alpha^{1'} + \Phi_\alpha' - \Phi_\alpha^1 - \Phi_\alpha) d\Gamma_\alpha \\ &+ \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha' + \Phi_\beta' - \Phi_\alpha - \Phi_\beta) d\Gamma_{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (4.3.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_\beta^{(0)}}{\partial t} + c_i^\beta \frac{\partial f_\beta^{(0)}}{\partial x_i} + F_i^\beta \frac{\partial f_\beta^{(0)}}{\partial c_i^\beta} &= \int f_\beta^{(0)} f_\beta^{(0)1} (\Phi_\beta^{1*} + \Phi_\beta^* - \Phi_\beta^1 - \Phi_\beta) d\Gamma_\beta \\ &+ \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha' + \Phi_\beta' - \Phi_\alpha - \Phi_\beta) d\Gamma_{\beta\alpha}, \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

No lado esquerdo foram mantidas apenas as derivadas da função de Maxwell.

Através da conservação de massa, momento linear e energia prova-se que as seguintes relações, necessárias na obtenção das equações (4.3.1) e (4.3.2), são válidas:

$$f_\alpha^{(0)} f_\alpha^{(0)1} = f_\alpha^{(0)'} f_\alpha^{(0)1'}, \quad f_\beta^{(0)} f_\beta^{(0)1} = f_\beta^{(0)*} f_\beta^{(0)1*}, \quad f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} = f_\alpha^{(0)'} f_\beta^{(0)'}$$

Algumas vezes torna-se mais fácil trabalhar com as equações (4.3.1) e (4.3.2) na forma de operadores:

$$D_\alpha f_\alpha^{(0)} = I_\alpha[\Phi_\alpha] + I_{\alpha\beta}[\Phi_\alpha + \Phi_\beta], \quad (4.3.3)$$

$$D_\beta f_\beta^{(0)} = I_\beta[\Phi_\beta] + I_{\beta\alpha}[\Phi_\alpha + \Phi_\beta], \quad (4.3.4)$$

onde:

$$D_\alpha = \frac{\partial}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial}{\partial c_i^\alpha},$$

$$D_\beta = \frac{\partial}{\partial t} + c_i^\beta \frac{\partial}{\partial x_i} + F_i^\beta \frac{\partial}{\partial c_i^\beta},$$

$$\begin{aligned}
I_\alpha[\Phi_\alpha] &= \int f_\alpha^{(0)} f_\alpha^{(0)1} (\Phi_\alpha^{1'} + \Phi_\alpha' - \Phi_\alpha^1 - \Phi_\alpha) d\Gamma_\alpha, \\
I_\beta[\Phi_\beta] &= \int f_\beta^{(0)} f_\beta^{(0)1} (\Phi_\beta^{1*} + \Phi_\beta^* - \Phi_\beta^1 - \Phi_\beta) d\Gamma_\beta, \\
I_{\alpha\beta}[\Phi_\alpha + \Phi_\beta] &= \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha' + \Phi_\beta' - \Phi_\alpha - \Phi_\beta) d\Gamma_{\alpha\beta}, \\
I_{\beta\alpha}[\Phi_\alpha + \Phi_\beta] &= \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha' + \Phi_\beta' - \Phi_\alpha - \Phi_\beta) d\Gamma_{\beta\alpha}.
\end{aligned}$$

Se a equação de Boltzmann era caracterizada como uma equação íntegro-diferencial, as equações (4.3.1) e (4.3.2) são apenas equações integrais não homogêneas, pois o lado esquerdo é definido em termos das funções de distribuição de Maxwell.

Vamos multiplicar (4.3.3) por uma função arbitrária $\psi_\alpha = \psi_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ e integrá-la em $d\mathbf{c}_\alpha$ e analogamente, multiplicar (4.3.4) por $\psi_\beta = \psi_\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t)$ e integrá-la em $d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta$. A soma das duas equações resulta em:

$$\begin{aligned}
\int \psi_\alpha \mathcal{D}_\alpha f_\alpha^{(0)} d\mathbf{c}_\alpha + \int \psi_\beta \mathcal{D}_\beta f_\beta^{(0)} d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta &= \int \psi_\alpha f_\alpha^{(0)} f_\alpha^{(0)1} (\Phi_\alpha^{1'} + \Phi_\alpha' - \Phi_\alpha^1 - \Phi_\alpha) d\mathbf{c}_\alpha d\Gamma_\alpha \\
&+ \int (\psi_\alpha + \psi_\beta) f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha' + \Phi_\beta' - \Phi_\alpha - \Phi_\beta) d\mathbf{c}_\alpha d\Gamma_{\alpha\beta} \\
&+ \int \psi_\beta f_\beta^{(0)} f_\beta^{(0)1} (\Phi_\beta^{1*} + \Phi_\beta^* - \Phi_\beta^1 - \Phi_\beta) d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_\beta. \tag{4.3.5}
\end{aligned}$$

Estas equações podem ser transformadas, através dos mesmos argumentos usados na seção 2.4 em:

$$\begin{aligned}
\int \psi_\alpha \mathcal{D}_\alpha f_\alpha^{(0)} d\mathbf{c}_\alpha + \int \psi_\beta \mathcal{D}_\beta f_\beta^{(0)} d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta &= \int \Phi_\alpha f_\alpha^{(0)} f_\alpha^{(0)1} (\psi_\alpha^{1'} + \psi_\alpha' - \psi_\alpha^1 - \psi_\alpha) d\mathbf{c}_\alpha d\Gamma_\alpha \\
&+ \frac{1}{2} \int (\Phi_\alpha' + \Phi_\beta' - \Phi_\alpha - \Phi_\beta) f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\psi_\alpha + \psi_\beta - \psi_\alpha' - \psi_\beta') d\mathbf{c}_\alpha d\Gamma_{\alpha\beta} \\
&+ \int \Phi_\beta f_\beta^{(0)} f_\beta^{(0)1} (\psi_\beta^{1*} + \psi_\beta^* - \psi_\beta^1 - \psi_\beta) d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_\beta. \tag{4.3.6}
\end{aligned}$$

Quando ψ_α e ψ_β anulam o lado direito da equação (4.3.6) dizemos que estes ψ representam os *invariantes de soma* do sistema, pois durante a colisão estas grandezas se conservam. Para uma mistura os invariantes de soma são:

(i) Massa: $\psi_\alpha = m_\alpha$ e $\psi_\beta = m_\beta$

$$\int m_\alpha \mathcal{D}_\alpha f_\alpha^{(0)} d\mathbf{c}_\alpha + \int m_\beta \mathcal{D}_\beta f_\beta^{(0)} d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta = 0. \tag{4.3.7}$$

Esta equação possui uma particularidade: pode ser desacoplada. Isto porque trata-se de um gás quimicamente neutro e inerte, onde a massa de cada constituinte permanece inalterada durante a colisão:

$$\int m_\alpha \mathcal{D}_\alpha f_\alpha^{(0)} d\mathbf{c}_\alpha = 0, \quad \int m_\beta \mathcal{D}_\beta f_\beta^{(0)} d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{w}_\beta = 0. \tag{4.3.8}$$

(ii) Momento linear da mistura: $\psi_\alpha = m_\alpha c_i^\alpha$ e $\psi_\beta = m_\beta c_i^\beta$

$$\int m_\alpha c_i^\alpha D_\alpha f_\alpha^{(0)} dc_\alpha + \int m_\beta c_i^\beta D_\beta f_\beta^{(0)} dc_\beta d\mathbf{w}_\beta = 0. \quad (4.3.9)$$

(iii) Energia da mistura: $\psi_\alpha = \frac{1}{2} m_\alpha c_\alpha^2$ e $\psi_\beta = \frac{1}{2} m_\beta c_\beta^2 + \frac{1}{2} I_\beta \omega_\beta^2$

$$\int \frac{1}{2} m_\alpha c_\alpha^2 D_\alpha f_\alpha^{(0)} dc_\alpha + \int \left(\frac{1}{2} m_\beta c_\beta^2 + \frac{1}{2} I_\beta \omega_\beta^2 \right) D_\beta f_\beta^{(0)} dc_\beta d\mathbf{w}_\beta = 0. \quad (4.3.10)$$

Os invariantes de soma do sistema podem ser expressos através de uma única equação:

$$\Psi_A = \int \psi_A^\alpha f_\alpha dc_\alpha + \int \psi_A^\beta f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta \quad (A = 0, \dots, 4) \quad (4.3.11)$$

onde:

$$\begin{array}{ll} \Psi_0 = \rho & \text{se } \psi_0^\alpha = m_\alpha \text{ e } \psi_0^\beta = m_\beta, \\ \Psi_i = \rho v_i & \text{se } \psi_i^\alpha = m_\alpha c_i^\alpha \text{ e } \psi_i^\beta = m_\beta c_i^\beta, \\ \Psi_4 = \rho(\epsilon + \frac{1}{2} v^2) & \text{se } \psi_4^\alpha = \frac{1}{2} m_\alpha c_\alpha^2 \text{ e } \psi_4^\beta = \frac{1}{2} (m_\beta c_\beta^2 + I_\beta \omega_\beta^2). \end{array}$$

Por outro lado, as funções de Maxwell também fornecem o mesmo valor para estes campos. Portanto, a seguinte identidade é válida:

$$\int \psi_A^\alpha f_\alpha dc_\alpha + \int \psi_A^\beta f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta = \int \psi_A^\alpha f_\alpha^{(0)} dc_\alpha + \int \psi_A^\beta f_\beta^{(0)} dc_\beta d\mathbf{w}_\beta \quad (A = 0, \dots, 4). \quad (4.3.12)$$

Em consequência desta relação, temos:

$$\int \psi_A^\alpha f_\alpha^{(0)} \Phi_\alpha dc_\alpha + \int \psi_A^\beta f_\beta^{(0)} \Phi_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta = 0 \quad (4.3.13)$$

Para solucionar as equações (4.3.3) e (4.3.4) é necessário determinar $D_\alpha f_\alpha^{(0)}$ e $D_\beta f_\beta^{(0)}$ em função dos campos básicos. O cálculo das derivadas das funções de Maxwell resulta em:

$$\begin{aligned} D_\alpha f_\alpha^{(0)} &= f_\alpha^{(0)} \left\{ \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} - \frac{3}{2} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{m_\alpha}{kT} \xi_i^\alpha \frac{\partial v_i}{\partial t} + \frac{m_\alpha}{2kT} \xi_\alpha^2 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} \right. \\ &+ \left. \frac{1}{\rho_\alpha} c_i^\alpha \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial x_i} - \frac{3}{2} \frac{c_i^\alpha}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{m_\alpha}{kT} c_i^\alpha \xi_j^\alpha \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{m_\alpha}{2kT} \xi_\alpha^2 c_i^\alpha \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{m_\alpha}{kT} F_i^\alpha \xi_i^\alpha \right\}, \quad (4.3.14) \\ D_\beta f_\beta^{(0)} &= f_\beta^{(0)} \left\{ \frac{1}{\rho_\beta} \frac{\partial \rho_\beta}{\partial t} - 3 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{m_\beta}{kT} \xi_i^\beta \frac{\partial v_i}{\partial t} + \frac{m_\beta}{2kT} \xi_\beta^2 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{I_\beta}{2kT} \omega_\beta^2 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} \right. \\ &+ \left. \frac{1}{\rho_\beta} c_i^\beta \frac{\partial \rho_\beta}{\partial x_i} - 3 c_i^\beta \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{m_\beta}{kT} c_i^\beta \xi_j^\beta \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{m_\beta}{2kT} \xi_\beta^2 c_i^\beta \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{I_\beta}{2kT} \omega_\beta^2 c_i^\beta \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{m_\beta}{kT} F_i^\beta \xi_i^\beta \right\}. \quad (4.3.15) \end{aligned}$$

As equações necessárias para eliminar as derivadas temporais são obtidas quando substituimos as equações (4.3.14) e (4.3.15) nas equações (4.3.8)–(4.3.10), respectivamente:

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial \rho_\alpha v_i}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial \rho_\beta}{\partial t} + \frac{\partial \rho_\beta v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (4.3.16)$$

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i v_j + p^E \delta_{ij}) = \rho_\alpha F_i^\alpha + \rho_\beta F_i^\beta, \quad (4.3.17)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho \epsilon + \frac{1}{2} \rho v^2 \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\rho \epsilon + \frac{1}{2} \rho v^2 \right) v_i + p^E v_i \right] = \left(\rho_\alpha F_i^\alpha + \rho_\beta F_i^\beta \right) v_i. \quad (4.3.18)$$

Estas equações são um caso particular das equações de balanço (4.1.1) (4.1.3) e (4.1.4), onde $p_{ij} = p^E \delta_{ij}$, $q_i = 0$ e $u_i^\alpha = 0$. São conhecidas como as equações de campo para um *fluido de Euler*, as quais caracterizam um fluido não viscoso, não condutor de calor e sem difusão. A eliminação das derivadas temporais das equações (4.3.14) e (4.3.15) resulta em:

$$\begin{aligned} D_\alpha f_\alpha^{(0)} = f_\alpha^{(0)} \left\{ \left(\frac{m_\alpha}{2kT} \xi_\alpha^2 - \frac{5}{2} \right) \xi_i^\alpha \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} + \frac{p^E}{p_\alpha^E} \xi_i^\alpha d_i^\alpha \right. \\ \left. + \frac{m_\alpha}{kT} \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} + \frac{n_\beta}{n + n_\beta} \left(\frac{m_\alpha}{3kT} \xi_\alpha^2 - 1 \right) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right\}, \end{aligned} \quad (4.3.19)$$

$$\begin{aligned} D_\beta f_\beta^{(0)} = f_\beta^{(0)} \left\{ \left(\frac{m_\beta}{2kT} \xi_\beta^2 + \frac{I_\beta}{2kT} w_\beta^2 - 4 \right) \xi_i^\beta \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} - \frac{p^E}{p_\beta^E} \xi_i^\beta d_i^\alpha + \frac{m_\beta}{kT} \xi_i^\beta \xi_j^\beta \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} \right. \\ \left. + \frac{n_\beta}{n + n_\beta} \left(\frac{m_\beta}{3kT} \xi_\beta^2 - \frac{n}{3n_\beta} \frac{I_\beta}{kT} w_\beta^2 + \frac{n_\alpha}{n_\beta} \right) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right\}. \end{aligned} \quad (4.3.20)$$

4.4 As Funções Φ_α e Φ_β :

As equações integrais não homogêneas resultantes da substituição das relações (4.3.19) e (4.3.20) em (4.3.3) e (4.3.4) são:

$$\begin{aligned} f_\alpha^{(0)} \left\{ \left(\frac{m_\alpha}{2kT} \xi_\alpha^2 - \frac{5}{2} \right) \xi_i^\alpha \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} + \frac{p^E}{p_\alpha^E} \xi_i^\alpha d_i^\alpha + \frac{m_\alpha}{kT} \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} \right. \\ \left. + \frac{n_\beta}{n + n_\beta} \left(\frac{m_\alpha}{3kT} \xi_\alpha^2 - 1 \right) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right\} = I_\alpha[\Phi_\alpha] + I_{\alpha\beta}[\Phi_\alpha + \Phi_\beta], \end{aligned} \quad (4.4.1)$$

$$\begin{aligned} f_\beta^{(0)} \left\{ \left(\frac{m_\beta}{2kT} \xi_\beta^2 + \frac{I_\beta}{2kT} w_\beta^2 - 4 \right) \xi_i^\beta \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} - \frac{p^E}{p_\beta^E} \xi_i^\beta d_i^\alpha + \frac{m_\beta}{kT} \xi_i^\beta \xi_j^\beta \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} \right. \\ \left. + \frac{n_\beta}{n + n_\beta} \left(\frac{m_\beta}{3kT} \xi_\beta^2 - \frac{n}{3n_\beta} \frac{I_\beta}{kT} w_\beta^2 + \frac{n_\alpha}{n_\beta} \right) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right\} = I_\beta[\Phi_\beta] + I_{\beta\alpha}[\Phi_\alpha + \Phi_\beta]. \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

O lado direito destas equações é linear tanto em Φ_α como em Φ_β , e o lado esquerdo em $\partial T/\partial x_i$, $\partial v_{(i}/\partial x_j)$, $\partial v_r/\partial x_r$ e d_i^α . Então, vamos expressar Φ_α e Φ_β como uma combinação linear destas quantidades:

$$\Phi_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) = -A_i^\alpha \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} - D_i^\alpha d_i^\alpha - 2B_{ij}^\alpha \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_j)} - B_\alpha \frac{\partial v_r}{\partial x_r}, \quad (4.4.3)$$

$$\Phi_\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t) = -A_i^\beta \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} + D_i^\beta d_i^\alpha - 2B_{ij}^\beta \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_j)} - B_\beta \frac{\partial v_r}{\partial x_r}, \quad (4.4.4)$$

onde $A_i^{\alpha,\beta}$, $D_i^{\alpha,\beta}$ são vetores, $B_{ij}^{\alpha,\beta}$ tensores e $B^{\alpha,\beta}$ escalares.

A substituição de Φ_α e Φ_β em (4.4.1) e (4.4.2) implica que $A_i^{\alpha,\beta}$, $D_i^{\alpha,\beta}$, $B_{ij}^{\alpha,\beta}$ e $B^{\alpha,\beta}$ são soluções especiais das equações:

$$-f_\alpha^{(0)} \left(\frac{m_\alpha}{2kT} \xi_\alpha^2 - \frac{5}{2} \right) \xi_i^\alpha = I_\alpha[A_i^\alpha] + I_{\alpha\beta}[A_i^\alpha + A_i^\beta], \quad (4.4.5)$$

$$-f_\beta^{(0)} \left[\left(\frac{m_\beta}{2kT} \xi_\beta^2 - \frac{5}{2} \right) + \left(\frac{I_\beta}{2kT} w_\beta^2 - \frac{3}{2} \right) \right] \xi_i^\beta = I_\beta[A_i^\beta] + I_{\beta\alpha}[A_i^\alpha + A_i^\beta], \quad (4.4.6)$$

$$-f_\alpha^{(0)} \frac{p^E}{p_\alpha^E} \xi_i^\alpha = I_\alpha[D_i^\alpha] + I_{\alpha\beta}[D_i^\alpha - D_i^\beta], \quad (4.4.7)$$

$$-f_\beta^{(0)} \frac{p^E}{p_\beta^E} \xi_i^\beta = I_\beta[D_i^\beta] - I_{\beta\alpha}[D_i^\alpha - D_i^\beta], \quad (4.4.8)$$

$$-f_\alpha^{(0)} \frac{m_\alpha}{2kT} \xi_{(i}^\alpha \xi_{j)}^\alpha = I_\alpha[B_{(ij)}^\alpha] + I_{\alpha\beta}[B_{(ij)}^\alpha + B_{(ij)}^\beta], \quad (4.4.9)$$

$$-f_\beta^{(0)} \frac{m_\beta}{2kT} \xi_{(i}^\beta \xi_{j)}^\beta = I_\beta[B_{(ij)}^\beta] + I_{\beta\alpha}[B_{(ij)}^\alpha + B_{(ij)}^\beta], \quad (4.4.10)$$

$$-f_\alpha^{(0)} \frac{2}{3} \frac{n_\beta}{(n+n_\beta)} \left(\frac{m_\alpha}{2kT} \xi_\alpha^2 - \frac{3}{2} \right) = I_\alpha[B^\alpha] + I_{\alpha\beta}[B^\alpha + B^\beta], \quad (4.4.11)$$

$$-f_\beta^{(0)} \frac{2}{3} \frac{n_\beta}{(n+n_\beta)} \left[\left(\frac{m_\beta}{2kT} \xi_\beta^2 - \frac{3}{2} \right) - \frac{n}{n_\beta} \left(\frac{I_\beta}{2kT} w_\beta^2 - \frac{3}{2} \right) \right] = I_\beta[B^\beta] + I_{\beta\alpha}[B^\alpha + B^\beta]. \quad (4.4.12)$$

As únicas variáveis envolvidas neste conjunto de equações são os vetores ξ_i^α , ξ_i^β e w_i^β , além dos escalares ρ_α , ρ_β e T . Portanto, $A_i^{\alpha,\beta}$, $D_i^{\alpha,\beta}$, $B_{ij}^{\alpha,\beta}$ e $B^{\alpha,\beta}$ são funções destes vetores e escalares, e assim, usaremos polinômios em velocidades para expandir estas grandezas, tomando como base as equações (4.4.5)–(4.4.12), as quais devem ser satisfeitas:

$$A_i^\alpha = a_1 \xi_i^\alpha + a_2 \left(\frac{5}{2} - \frac{m_\alpha}{2kT} \xi_\alpha^2 \right) \xi_i^\alpha, \quad (4.4.13)$$

$$A_i^\beta = a_3 \xi_i^\beta + a_4 \left(\frac{5}{2} - \frac{m_\beta}{2kT} \xi_\beta^2 \right) \xi_i^\beta + a_5 \left(\frac{3}{2} - \frac{I_\beta}{2kT} w_\beta^2 \right) \xi_i^\beta, \quad (4.4.14)$$

$$D_i^\alpha = d_1 \xi_i^\alpha, \quad (4.4.15)$$

$$D_i^\beta = d_2 \xi_i^\beta, \quad (4.4.16)$$

$$B_{(ij)}^\alpha = b_1 \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha, \quad (4.4.17)$$

$$B_{(ij)}^\beta = b_2 \xi_i^\beta \xi_j^\beta, \quad (4.4.18)$$

$$B^\alpha = 0, \quad (4.4.19)$$

$$B^\beta = b_3 \left(\frac{m_\beta}{2kT} \xi_\beta^2 - \frac{I_\beta}{2kT} w_\beta^2 \right). \quad (4.4.20)$$

onde a_γ ($\gamma = 1, \dots, 5$), d_δ ($\delta = 1, 2$) e b_ϵ ($\epsilon = 1, 2, 3$) são escalares que dependem somente de ρ_α , ρ_β e T .

Duas relações muito úteis são obtidas a partir da equação (4.3.13), a qual Φ_α e Φ_β devem satisfazer:

$$a_1 = -\frac{p_\beta^E}{p_\alpha^E} a_3, \quad d_1 = \frac{p_\beta^E}{p_\alpha^E} d_2. \quad (4.4.21)$$

Assim, eliminamos duas constantes restando determinar a_1 , a_2 , a_4 , a_5 , d_1 , b_1 , b_2 e b_3 para especificar completamente as funções de distribuição:

$$f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) = f_\alpha^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) \left\{ 1 - \left[a_1 + a_2 \left(\frac{5}{2} - \frac{m_\alpha}{2kT} \xi_\alpha^2 \right) \right] \xi_i^\alpha \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} - d_1 \xi_i^\alpha d_i^\alpha - 2b_1 \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right\}, \quad (4.4.22)$$

$$f_\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t) = f_\beta^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}_\beta, t) \left\{ 1 - \left[-\frac{n_\alpha}{n_\beta} a_1 + a_4 \left(\frac{5}{2} - \frac{m_\beta}{2kT} \xi_\beta^2 \right) + a_5 \left(\frac{3}{2} - \frac{I_\beta}{2kT} w_\beta^2 \right) \right] \right. \\ \left. \times \xi_i^\beta \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} + \frac{n_\alpha}{n_\beta} d_1 \xi_i^\beta d_i^\alpha - 2b_2 \xi_i^\beta \xi_j^\beta \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - b_3 \left(\frac{m_\beta}{2kT} \xi_\beta^2 - \frac{I_\beta}{2kT} w_\beta^2 \right) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right\}. \quad (4.4.23)$$

A multiplicação da equação (4.4.5) por ξ_j^α e $\left(\frac{5}{2} - \frac{m_\alpha}{2kT} \xi_\alpha^2 \right) \xi_j^\alpha$, e da equação (4.4.6) por $\left(\frac{5}{2} - \frac{m_\beta}{2kT} \xi_\beta^2 \right) \xi_j^\beta$ e $\left(\frac{3}{2} - \frac{I_\beta}{2kT} w_\beta^2 \right) \xi_j^\beta$; e a posterior integração em $d\xi_\alpha$ e $d\xi_\beta d\mathbf{w}_\beta$, respectivamente, fornece um sistema de 4 equações para as constantes a_γ , o qual pode ser escrito em forma matricial:

$$\begin{pmatrix} X_1 & X_2 & X_3 & 0 \\ X_5 & X_6 & X_7 & 0 \\ X_9 & X_{10} & X_{11} & X_{12} \\ 0 & 0 & X_{15} & X_{16} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_4 \\ a_5 \end{pmatrix} = T^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ Y_4 \end{pmatrix}, \quad (4.4.24)$$

onde:

$$X_1 = -\frac{1}{(1 - c_\alpha)} \frac{1}{m_\alpha},$$

$$X_2 = \frac{1}{2} \frac{m_{\alpha\beta}}{m_\alpha^2},$$

$$\begin{aligned}
X_3 &= -\frac{1}{2} \frac{m_{\alpha\beta}}{m_{\beta}^2}, \\
X_5 &= \left(4 \frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}} + \frac{10}{3}\right) \frac{1}{(1-c_{\alpha})}, \\
X_6 &= -\frac{4\sqrt{2}}{3} \left(\frac{a_{\alpha}}{a_{\alpha\beta}}\right)^2 \frac{n_{\alpha}}{n_{\beta}} \frac{m_{\alpha} + m_{\beta}}{(m_{\alpha\beta}m_{\alpha})^{\frac{1}{2}}} - \frac{10m_{\alpha}}{(m_{\alpha} + m_{\beta})} - \frac{7m_{\beta}}{(m_{\alpha} + m_{\beta})} - \frac{6m_{\beta}^2}{m_{\alpha}(m_{\alpha} + m_{\beta})}, \\
X_7 &= \frac{5}{3} \frac{m_{\alpha}^2}{m_{\beta}(m_{\alpha} + m_{\beta})} + \frac{32}{3} \frac{m_{\alpha}}{(m_{\alpha} + m_{\beta})}, \\
X_9 &= \left(4 + \frac{10}{3} \frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}}\right) \frac{1}{(1-c_{\alpha})}, \\
X_{10} &= -\frac{5}{3} \frac{m_{\beta}^2}{m_{\alpha}(m_{\alpha} + m_{\beta})} - \frac{32}{3} \frac{m_{\beta}}{(m_{\alpha} + m_{\beta})}, \\
X_{11} &= \frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{a_{\beta}}{a_{\alpha\beta}}\right)^2 \frac{n_{\beta}}{n_{\alpha}} \frac{m_{\alpha} + m_{\beta}}{m_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}} m_{\beta}^{\frac{1}{2}}} \frac{(13\kappa_{\beta} + 4)}{(1 + \kappa_{\beta})^2} + \frac{10m_{\beta} + 7m_{\alpha}}{(m_{\alpha} + m_{\beta})} + \frac{6m_{\alpha}^2}{m_{\beta}(m_{\alpha} + m_{\beta})}, \\
X_{12} &= -\frac{5\sqrt{2}}{3} \left(\frac{a_{\beta}}{a_{\alpha\beta}}\right)^2 \frac{n_{\beta}}{n_{\alpha}} \frac{m_{\alpha} + m_{\beta}}{(m_{\alpha\beta}m_{\beta})^{\frac{1}{2}}} \frac{\kappa_{\beta}}{(1 + \kappa_{\beta})^2}, \\
X_{15} &= \frac{5}{3} \frac{\kappa_{\beta}}{(1 + \kappa_{\beta})^2}, \\
X_{16} &= -\frac{(1 + 4\kappa_{\beta} + 2\kappa_{\beta}^2)}{(1 + \kappa_{\beta})^2} - \left(\frac{a_{\alpha\beta}}{a_{\beta}}\right)^2 \frac{n_{\alpha}}{n_{\beta}} \left(\frac{2m_{\alpha\beta}}{m_{\beta}}\right)^{\frac{1}{2}}, \\
Y_2 &= \frac{5\sqrt{2}}{8} \frac{(m_{\alpha} + m_{\beta})}{(\pi k m_{\alpha\beta})^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{n_{\beta} a_{\alpha\beta}^2}, \\
Y_3 &= -\frac{5\sqrt{2}}{8} \frac{(m_{\alpha} + m_{\beta})}{(\pi k m_{\alpha\beta})^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{n_{\alpha} a_{\alpha\beta}^2}, \\
Y_4 &= \frac{3}{8} \frac{m_{\beta}}{(\pi k)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{n_{\beta} a_{\beta}^2}.
\end{aligned}$$

Como no método de Grad, nos limitaremos a indicar a solução para as constantes, uma vez que a forma explícita é muito extensa:

$$a_1 = \det \begin{vmatrix} 0 & X_2 & X_3 & 0 \\ Y_2 & X_6 & X_7 & 0 \\ Y_3 & X_{10} & X_{11} & X_{12} \\ Y_4 & 0 & X_{15} & X_{16} \end{vmatrix} \Delta^{-1} T^{-\frac{1}{2}},$$

$$a_2 = \det \begin{vmatrix} X_1 & 0 & X_3 & 0 \\ X_5 & Y_2 & X_7 & 0 \\ X_9 & Y_3 & X_{11} & X_{12} \\ 0 & Y_4 & X_{15} & X_{16} \end{vmatrix} \Delta^{-1} T^{-\frac{1}{2}},$$

$$a_4 = \det \begin{vmatrix} X_1 & X_2 & 0 & 0 \\ X_5 & X_6 & Y_2 & 0 \\ X_9 & X_{10} & Y_3 & X_{12} \\ 0 & 0 & Y_4 & X_{16} \end{vmatrix} \Delta^{-1} T^{-\frac{1}{2}},$$

$$a_5 = \det \begin{vmatrix} X_1 & X_2 & X_3 & 0 \\ X_5 & X_6 & X_7 & Y_2 \\ X_9 & X_{10} & X_{11} & Y_3 \\ 0 & 0 & X_{15} & Y_4 \end{vmatrix} \Delta^{-1} T^{-\frac{1}{2}},$$

onde Δ é o determinante da matriz principal:

$$\Delta = \det \begin{vmatrix} X_1 & X_2 & X_3 & 0 \\ X_5 & X_6 & X_7 & 0 \\ X_9 & X_{10} & X_{11} & X_{12} \\ 0 & 0 & X_{15} & X_{16} \end{vmatrix}.$$

Por outro lado, a multiplicação da equação (4.4.7) por ξ_i^α e a integração em $d\xi^\alpha$ fornece diretamente o valor de d_1 :

$$d_1 = \frac{3\sqrt{2} m_\alpha m_\beta n}{16} \frac{1}{m_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{n_\alpha \rho a_{\alpha\beta}^2 (\pi kT)^{\frac{1}{2}}}. \quad (4.4.25)$$

A determinação de b_1 e b_2 se faz através da multiplicação de (4.4.9) por $\xi_i^\alpha \xi_j^\alpha$ e de (4.4.10) por $\xi_i^\beta \xi_j^\beta$ e da respectiva integração em $d\xi^\alpha$ e $d\xi^\beta dw^\beta$. Estas operações resultam em um sistema de duas equações:

$$Z_1 b_1 + Z_2 b_2 = W_1 T^{-\frac{3}{2}}, \quad (4.4.26)$$

$$Z_3 b_1 + Z_4 b_2 = W_2 T^{-\frac{3}{2}}, \quad (4.4.27)$$

onde:

$$Z_1 = \sqrt{2} \left(\frac{a_\alpha}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \frac{\rho_\alpha m_\beta (m_\alpha + m_\beta)}{\rho_\beta m_\alpha^{\frac{3}{2}} m_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}}} + \frac{2m_\beta}{m_\alpha} + \frac{10}{3},$$

$$Z_2 = -\frac{4 m_\alpha}{3 m_\beta},$$

$$Z_3 = -\frac{4 m_\beta}{3 m_\alpha},$$

$$Z_4 = \frac{\sqrt{2}}{6} \left(\frac{a_\beta}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \frac{\rho_\beta m_\alpha (m_\alpha + m_\beta)}{\rho_\alpha m_\beta^{\frac{3}{2}} m_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}}} \frac{(6 + 13\kappa_\beta)}{(1 + \kappa_\beta)^2} + \frac{2m_\alpha}{m_\beta} + \frac{10}{3},$$

$$W_1 = \frac{5}{8} \frac{\pi m_\alpha m_\beta (m_\alpha + m_\beta)}{(2\pi k)^{\frac{3}{2}} \rho_\beta a_{\alpha\beta}^2 m_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}}},$$

$$W_2 = \frac{5}{8} \frac{\pi m_\alpha m_\beta (m_\alpha + m_\beta)}{(2\pi k)^{\frac{3}{2}} \rho_\alpha a_{\alpha\beta}^2 m_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}}}.$$

Desta forma, b_1 e b_2 passam a ser:

$$b_1 = \frac{W_1 Z_4 - W_2 Z_2}{Z_1 Z_4 - Z_2 Z_3} T^{-\frac{3}{2}}, \quad b_2 = \frac{W_2 Z_1 - W_1 Z_3}{Z_1 Z_4 - Z_2 Z_3} T^{-\frac{3}{2}}. \quad (4.4.28)$$

A obtenção de b_3 requer mais atenção. O termo em $\partial v_r / \partial x_r$ tanto em (4.3.19) como em (4.3.20) provém do balanço de energia, o qual pode ser reescrito da seguinte forma:

$$(\rho_\alpha \epsilon_\alpha + \rho_\beta \epsilon_\beta) \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (q_i^\alpha + q_i^\beta + h_i^\beta) + kT \left(n_\alpha \frac{\partial u_r^\alpha}{\partial x_r} + n_\beta \frac{\partial u_r^\beta}{\partial x_r} + n \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right) = \rho_\alpha u_i^\alpha (F_i^\alpha - F_i^\beta), \quad (4.4.29)$$

onde:

$$\rho_\alpha \epsilon_\alpha = \frac{3}{2} n_\alpha kT \quad e \quad \rho_\beta \epsilon_\beta = 3 n_\beta kT.$$

Como a energia interna específica de um gás monoatômico é diferente de um gás poli-atômico, devemos levar em conta este fato para obter b_3 e para isso procedemos da seguinte maneira: primeiro multiplicamos a equação (4.4.11) por $\frac{3}{2} \left(\frac{m_\alpha}{2kT} \xi_\alpha^2 - \frac{3}{2} \right)$ e a equação (4.4.12) por $3 \left(\frac{m_\beta}{2kT} \xi_\beta^2 - \frac{3}{2} \right)$. Após a respectiva integração em $d\xi^\alpha$ e $d\xi^\beta d\mathbf{w}^\beta$, somamos as duas equações e a resultante fornece o valor de b_3 :

$$b_3 = \left[\frac{kT}{\eta_p} n_\beta + 8 \frac{(2\pi m_{\alpha\beta} kT)^{\frac{1}{2}}}{(m_\alpha + m_\beta)} a_{\alpha\beta}^2 n_\alpha \right]^{-1}, \quad (4.4.30)$$

onde:

$$\eta_p = \frac{1}{32} \frac{(1 + \kappa_\beta)^2}{\kappa_\beta} \frac{1}{a_\beta^2} \left(\frac{kT m_\beta}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.4.31)$$

4.5 Os Termos Constitutivos e os Coeficientes de Transporte:

Com as funções de distribuição determinadas, e todas as constantes relacionadas à ρ_α , ρ_β e T , é possível agora obter os termos constitutivos desta teoria.

(i) Velocidade de difusão:

A diferença entre a velocidade de cada constituinte e a velocidade da mistura foi definida como a velocidade de difusão. Isto em teoria cinética se traduz em:

$$u_i^\alpha = \frac{1}{\rho_\alpha} \int m_\alpha f_\alpha \xi_i^\alpha d\mathbf{c}^\alpha. \quad (4.5.1)$$

Portanto, se substituirmos a função de distribuição f_α na relação anterior e procedermos à integração, obtemos u_i^α :

$$u_i^\alpha = -a_1 \frac{kT}{m_\alpha} \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} - d_1 \frac{kT}{m_\alpha} d_i^\alpha. \quad (4.5.2)$$

Ou ainda, se compararmos esta expressão com aquela obtida por Chapman-Cowling [1], podemos identificar os coeficientes de termo-difusão D_T e de difusão D_{12} :

$$u_i^\alpha = -\frac{m_\beta}{m_\alpha} \frac{[c_\alpha + \frac{m_\alpha}{m_\beta}(1 - c_\alpha)]^2}{c_\alpha} \left(D_{12} d_i^\alpha + D_T \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} \right), \quad (4.5.3)$$

onde:

$$D_T = \frac{c_\alpha}{\left[c_\alpha + \frac{m_\alpha}{m_\beta}(1 - c_\alpha) \right]^2} \frac{kT}{m_\beta} a_1, \quad (4.5.4)$$

$$D_{12} = \frac{c_\alpha}{\left[c_\alpha + \frac{m_\alpha}{m_\beta}(1 - c_\alpha) \right]^2} \frac{kT}{m_\beta} d_1. \quad (4.5.5)$$

Como a expressão para a_1 é muito extensa, não mostraremos a forma analítica do coeficiente de termo-difusão. Por outro lado, é possível determinar através da substituição de (4.4.25) em (4.5.5) o coeficiente de difusão da mistura:

$$D_{12} = \frac{3}{8} \left(\frac{kT}{2\pi m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{m_\alpha m_\beta}{a_{\alpha\beta}^2} \frac{1}{\left[m_\beta c_\alpha + m_\alpha(1 - c_\alpha) \right]} \frac{1}{\rho}. \quad (4.5.6)$$

Se os coeficientes de difusão e termo-difusão são conhecidos podemos determinar também o fator de termo-difusão da mistura:

$$\alpha_{12} = \frac{n^2}{n_\alpha n_\beta} \frac{D_T}{D_{12}} = \frac{n^2}{n_\alpha n_\beta} \frac{a_1}{d_1}. \quad (4.5.7)$$

(ii) Tensor pressão da mistura:

De acordo com a equação (3.2.9) p_{ij} é definido da seguinte maneira:

$$p_{ij} = p_{ij}^\alpha + p_{ij}^\beta + \rho_\alpha u_i^\alpha u_j^\alpha + \rho_\beta u_i^\beta u_j^\beta.$$

Porém, estamos interessados em uma teoria linear, o que implica em desprezar produtos entre gradientes e/ou derivadas. Assim, o tensor pressão da mistura pode ser considerado apenas como a soma dos tensores pressão parciais:

$$p_{ij} = p_{ij}^\alpha + p_{ij}^\beta = \int m_\alpha C_i^\alpha C_j^\alpha f_\alpha dc_\alpha + \int m_\beta C_i^\beta C_j^\beta f_\beta dc_\beta dw_\beta. \quad (4.5.8)$$

A substituição das funções f_α e f_β na equação anterior e a respectiva integração fornece o resultado final:

$$p_{ij} = p^E \delta_{ij} - n_\beta kT b_3 \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \delta_{ij} - 2 \left[2\rho_\alpha \left(\frac{kT}{m_\alpha} \right)^2 b_1 + 2\rho_\beta \left(\frac{kT}{m_\beta} \right)^2 b_2 \right] \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_{j)}}. \quad (4.5.9)$$

Também é possível escrever a lei de Navier-Stokes de uma maneira simplificada:

$$p_{ij} = p^E \delta_{ij} - \eta \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \delta_{ij} - 2\mu \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j\rangle}}, \quad (4.5.10)$$

onde η é o coeficiente de viscosidade volumétrica e μ o coeficiente de viscosidade cisalhante da mistura:

$$\eta = n_\beta kT b_3 = n_\beta \left[\frac{n_\beta}{\eta_p} + 8 \left(\frac{2\pi m_{\alpha\beta}}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{(m_\alpha + m_\beta)} n_\alpha \right]^{-1}, \quad (4.5.11)$$

$$\mu = 2\rho_\alpha \left(\frac{kT}{m_\alpha} \right)^2 b_1 + 2\rho_\beta \left(\frac{kT}{m_\beta} \right)^2 b_2 = \frac{15}{32} \left(\frac{2kT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(m_\alpha + m_\beta)}{a_{\alpha\beta}^2 m_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}}} \frac{4\rho_\alpha \rho_\beta - A^* \rho_\alpha - B^* \rho_\beta}{4\rho_\alpha \rho_\beta - A^* B^*}, \quad (4.5.12)$$

onde:

$$A^* = \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{(m_\alpha + m_\beta)}{m_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{a_\beta}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \frac{(6 + 13\kappa_\beta)}{(1 + \kappa_\beta)^2} \frac{\rho_\beta}{m_\beta^{\frac{1}{2}}} + (5m_\beta + 3m_\alpha) \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha},$$

$$B^* = \frac{3\sqrt{2}}{2} \frac{(m_\alpha + m_\beta)}{m_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{a_\alpha}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha^{\frac{1}{2}}} + (5m_\alpha + 3m_\beta) \frac{\rho_\beta}{m_\beta}.$$

Como o objeto em estudo trata-se de uma mistura binária de gases, vamos verificar se no limite das concentrações parciais tendendo a 0 e 1, os coeficientes de viscosidade cisalhante e volumétrica são iguais aos respectivos coeficientes para um gás monoatômico e poliatômico. Primeiro vamos tomar o limite de $c_\beta = \rho_\beta/\rho$ tendendo a 1, considerando um gás poliatômico puro:

$$\eta|_{c_\beta=1} = \eta_p = \frac{1}{32} \frac{(1 + \kappa_\beta)^2}{\kappa_\beta} \frac{1}{a_\beta^2} \left(\frac{m_\beta kT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.5.13)$$

$$\mu|_{c_\beta=1} = \frac{15}{8} \left(\frac{m_\beta kT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(1 + \kappa_\beta)^2}{(6 + 13\kappa_\beta)} \frac{1}{a_\beta^2}. \quad (4.5.14)$$

Estes coeficientes são exatamente iguais aos coeficientes de viscosidade volumétrica e cisalhante de um gás poliatômico constituídos de esferas rugosas [1].

Agora vamos tomar o outro limite: $c_\alpha = \rho_\alpha/\rho$ tendendo a 1, ou seja, um gás monoatômico puro:

$$\eta|_{c_\alpha=1} = 0, \quad (4.5.15)$$

$$\mu|_{c_\alpha=1} = \frac{5}{16} \left(\frac{m_\alpha kT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{a_\alpha^2}. \quad (4.5.16)$$

$\eta|_{c_\alpha=1}$ e $\mu|_{c_\alpha=1}$ representam os coeficientes de viscosidade volumétrica e cisalhante de um gás monoatômico, respectivamente, constituídos de esferas lisas, considerando a primeira aproximação de Chapman-Enskog [1].

A viscosidade volumétrica é um fenômeno relacionado diretamente à energia interna das moléculas. Portanto, é natural que este coeficiente seja nulo para um gás monoatômico, que é caracterizado pela ausência de variáveis internas.

(iii) Fluxo de calor da mistura:

Através da equação (3.2.12) definimos o fluxo de calor da mistura:

$$q_i = q_i^\alpha + q_i^\beta + h_i^\beta + \rho_\alpha \left(\epsilon_\alpha + \frac{1}{2} u_\alpha^2 \right) u_i^\alpha + \rho_\beta \left(\epsilon_\beta + \frac{1}{2} u_\beta^2 \right) u_i^\beta + p_{ij}^\alpha u_j^\alpha + p_{ij}^\beta u_j^\beta.$$

Mas, a linearização fornece uma relação simples para q_i :

$$\begin{aligned} q_i &= q_i^\alpha + q_i^\beta + h_i^\beta + \frac{5}{2} n_\alpha kT u_i^\alpha + 4 n_\beta kT u_i^\beta \\ &= \int m_\alpha \frac{C_\alpha^2}{2} C_i^\alpha f_\alpha dc_\alpha + \int \left(m_\beta \frac{C_\beta^2}{2} + I_\beta \frac{w_\beta^2}{2} \right) C_i^\beta f_\beta dc_\beta dw_\beta \\ &\quad + \frac{5}{2} \frac{kT}{m_\alpha} \int m_\alpha f_\alpha \xi_i^\alpha dc_\alpha + 4 \frac{kT}{m_\beta} \int m_\beta f_\beta \xi_i^\beta dc_\beta dw_\beta, \end{aligned} \quad (4.5.17)$$

que através da substituição das funções de distribuição e a posterior integração se reduz à:

$$q_i = -\lambda^* \frac{\partial T}{\partial x_i} - D^* d_i^\alpha, \quad (4.5.18)$$

onde:

$$\lambda^* = \frac{1}{T} \left\{ \rho_\alpha \left(\frac{kT}{m_\alpha} \right)^2 \left[\left(\frac{5}{2} - 4 \frac{m_\alpha}{m_\beta} \right) a_1 - \frac{5}{2} a_2 \right] - \rho_\beta \left(\frac{kT}{m_\beta} \right)^2 \left[\frac{5}{2} a_4 + \frac{3}{2} a_5 \right] \right\}, \quad (4.5.19)$$

$$D^* = \rho_\alpha \left(\frac{kT}{m_\alpha} \right)^2 \left[\left(\frac{5}{2} - 4 \frac{m_\alpha}{m_\beta} \right) \right] d_1. \quad (4.5.20)$$

Esta equação representa a lei generalizada de Fourier, e podemos considerar o caso no qual não há processos de difusão no gás ($u_i^\alpha = 0$):

$$d_i^\alpha = -\frac{a_1}{d_1} \frac{\partial \ln T}{\partial x_i}. \quad (4.5.21)$$

Se substituirmos esta relação na equação (4.5.18) obtemos o coeficiente de condutividade térmica da mistura λ pois,

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.5.22)$$

onde:

$$\lambda = -\frac{1}{T} \left\{ \frac{5}{2} \rho_\alpha \left(\frac{kT}{m_\alpha} \right)^2 a_2 + \left(\frac{5}{2} a_4 + \frac{3}{2} a_5 \right) \rho_\beta \left(\frac{kT}{m_\beta} \right)^2 \right\}. \quad (4.5.23)$$

Desta maneira encerramos a parte de cálculos. O capítulo 5 enfocará os resultados finais, onde serão comparados alguns resultados experimentais com aqueles obtidos pelo método de Grad. Além disto, vamos verificar se as soluções obtidas através do método de Grad e de Chapman-Enskog são as mesmas.

Capítulo 5

RESULTADOS e CONCLUSÕES

5.1 O Método de Grad:

A partir das expressões genéricas obtidas no capítulo 3 para os coeficientes de transporte, iremos agora determinar estes coeficientes para algumas misturas binárias, em função da fração molar do constituinte monoatômico.

A fração molar é definida como a razão entre a densidade de número parcial e a total:

$$x_{\alpha} = \frac{n_{\alpha}}{n} = \frac{c_{\alpha}}{m_{\alpha} \left[\frac{c_{\alpha}}{m_{\alpha}} + \frac{(1-c_{\alpha})}{m_{\beta}} \right]}. \quad (5.1.1)$$

onde c_{α} é a concentração do gás monoatômico. Quando x_{α} for igual a 0 e 1, teremos os casos limites de um gás poliatômico e monoatômico puro, respectivamente.

A escolha para o gás monoatômico recai nos gases nobres: hélio (He), neônio (Ne), argônio (Ar), criptônio (Kr), e xenônio (Xe), enquanto que o gás poliatômico requer um cuidado especial. Caracterizamos as moléculas poliatômicas como possuindo simetria esférica e ainda consideramos que estas moléculas não eram polares. Assim, entre alguns gases que se encaixam dentro destas características, destacamos o metano (CH_4), o tetrafluoreto de carbono (CF_4) e o metano-deuterado (CD_4).

Além de considerações sobre a simetria e a polaridade das moléculas, estabelecemos também que somente a energia de rotação das moléculas estava excitada. Neste caso, a temperatura passa a ser um parâmetro muito importante. Sabe-se que a cada grau de liberdade está associada uma energia média de $kT/2$ por molécula. Isto corresponde a uma energia média específica de $3kT$ para as moléculas poliatômicas, quando consideramos apenas os graus de liberdade translacionais e rotacionais. O calor específico molar a pressão constante, correspondente a esta energia, é de $4R$ ou $33,26 \text{ J}/(\text{mol K})$, onde R é a constante universal dos gases.

Na tabela 1 encontram-se alguns valores do calor específico molar c_p em função da temperatura para o metano, tetrafluoreto de carbono e metano-deuterado [6]. A temperaturas muito baixas ($T = 60 \text{ K}$) o calor específico dos três gases já é superior a $33,26 \text{ J/(mol K)}$. Se para o metano e o metano-deuterado a variação de c_p com a temperatura é suave, o mesmo não se pode dizer do tetrafluoreto de carbono. Desta maneira, o ideal é trabalhar com temperaturas inferiores ou próximas a 60 K para assegurar que a energia de vibração do tetrafluoreto de carbono não seja excitada.

Tabela 1: c_p em função da temperatura

T K	CH ₄ J/mol K	CF ₄ J/mol K	CD ₄ J/mol K
60	33.46	33.35	–
80	33.43	33.73	33.38
100	33.42	34.76	33.38
120	33.41	36.49	–
160	33.42	41.60	33.72
200	33.60	47.28	34.79
240	–	53.84	–
260	34.60	–	38.04

Além da faixa de temperatura em que é possível trabalhar, é necessário conhecer também, alguns valores característicos dos gases que serão analisados, como massa, diâmetro, momento de inércia e ainda o momento de inércia adimensional. Os diâmetros são determinados a partir das expressões que a teoria cinética fornece para a viscosidade cisalhante de um gás monoatômico e poliatômico puro, considerando o modelo de esfera rígida lisa e rugosa:

$$\mu_\alpha = \frac{5}{16} \left(\frac{m_\alpha kT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{a_\alpha^2}, \quad (5.1.2)$$

$$\mu_\beta = \frac{15}{8} \left(\frac{m_\beta kT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(1 + \kappa_\beta)^2}{6 + 13\kappa_\beta} \frac{1}{a_\beta^2}. \quad (5.1.3)$$

A equação (5.1.2) fornece uma relação direta para o diâmetro do gás monoatômico em função da viscosidade, enquanto que na equação (5.1.3) precisamos substituir κ_β por I_β , cuja relação é fornecida pela equação:

$$\kappa_\beta = \frac{4I_\beta}{m_\beta a_\beta^2},$$

para determinar o diâmetro do gás poliatômico. Então, a partir dos valores experimentais da viscosidade cisalhante dos gases nobres [7] e moleculares (à exceção do CD₄) [8], e ainda das massas e momentos de inércia destes gases [6], determinamos os diâmetros para uma temperatura de 0°C e pressão de 1 atm . Para o caso específico do CD₄, o coeficiente de viscosidade cisalhante usado na determinação do diâmetro foi calculado partir da viscosidade cisalhante do metano, através da seguinte relação [9]:

$$\mu_{\text{CD}_4} = 1.142 \mu_{\text{CH}_4}. \quad (5.1.4)$$

Os resultados finais se encontram nas tabelas 2 e 3:

Tabela 2: Valores característicos para os gases nobres

Gás	μ_α 10^{-6}Pa s	m_α 10^{-26}kg	a_α 10^{-10}m
He	18.81	0.66	2.16
Ne	30.13	3.35	2.56
Ar	21.08	6.63	3.64
Kr	23.43	13.92	4.15
Xe	21.04	21.80	4.90

Tabela 3: Valores característicos para os gases poliatômicos

Gás	μ_β 10^{-6}Pa s	m_β 10^{-26}kg	a_β 10^{-10}m	I_β 10^{-47}kg m^2	κ_β
CH ₄	10.33	2.66	4.12	5.47	0.048
CF ₄	16.17	14.61	5.04	101.30	0.109
CD ₄	11.80	3.33	4.08	10.44	0.075

Com estes dados é possível representar graficamente a variação dos coeficientes de transporte da mistura, obtidos através do método de Grad.

(i) Coeficiente de difusão:

Definimos em (3.2.52) o coeficiente de difusão D_{12} :

$$D_{12} = \frac{m_\alpha}{m_\beta} \frac{c_\alpha}{\left[c_\alpha + \frac{m_\alpha}{m_\beta} (1 - c_\alpha) \right]^2} D'_{\alpha\beta}, \quad (5.1.5)$$

onde $D'_{\alpha\beta}$ representa o coeficiente generalizado de difusão, conforme (3.2.49):

$$D'_{\alpha\beta} = -\frac{T^{\frac{1}{2}}}{\rho} M_1. \quad (5.1.6)$$

Quando determinamos M_1 , que é uma solução do sistema (3.2.43), estamos aptos a representar graficamente o produto entre o coeficiente de difusão e a densidade da mistura: $D_{12}\rho$. Isto está ilustrado nas figuras (5.1)–(5.3), as quais representam a variação de $D_{12}\rho$ em função da fração molar do constituinte monoatômico, considerando uma temperatura de 25°C, para misturas binárias.

(ii) Fator de termo-difusão:

Em misturas é comum a opção pelo fator de termo-difusão α_{12} ao invés do coeficiente de termo-difusão D_T . A definição de α_{12} está representada em (3.2.55):

$$\alpha_{12} = \frac{1}{(1 - c_\alpha)} \frac{D'_\alpha}{D_{12}}, \quad (5.1.7)$$

onde D'_α é o coeficiente generalizado de termo-difusão da mistura, definido em (3.2.50). A representação gráfica de α_{12} para misturas binárias, em função da fração molar do gás nobre, está ilustrada nas figuras (5.4)–(5.6). O sinal de α_{12} é determinado pela massa do gás poliatômico: se for maior que a massa da partícula monoatômica, o coeficiente será negativo (as moléculas mais leves estão se deslocando para as regiões mais quentes); caso contrário será positivo (as moléculas mais pesadas estão se deslocando para as regiões mais frias).

(iii) Coeficiente de viscosidade volumétrica:

Em (3.2.40) definimos o coeficiente de viscosidade volumétrica da mistura:

$$\eta = n_\beta \left[32 \frac{\kappa_\beta a_\beta^2}{(1 + \kappa_\beta)^2} \left(\frac{\pi}{kT m_\beta} \right)^{\frac{1}{2}} n_\beta + 8 \left(\frac{2\pi m_{\alpha\beta}}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{a_{\alpha\beta}^2}{m_\alpha + m_\beta} n_\alpha \right]^{-1}. \quad (5.1.8)$$

Quando consideramos $x_\beta = 0$ (ou $n_\beta = 0$), ou seja, no caso de um gás monoatômico puro, a viscosidade volumétrica do gás é nula. Por outro lado, $x_\beta = 1$ (ou $n_\beta = 1$) nos fornece o coeficiente de viscosidade volumétrica do gás poliatômico puro. Isto está representado nas figuras (5.7)–(5.9), as quais mostram a variação de η em função da fração molar do constituinte monoatômico para misturas binárias, a uma temperatura de 25°C.

(iv) Coeficiente de viscosidade cisalhante:

A equação (3.2.42) fornece a viscosidade cisalhante da mistura:

$$\mu = \mu_\alpha + \mu_\beta = \frac{15}{32} \left(\frac{2kT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(m_\alpha + m_\beta) 4c_\alpha(1 - c_\alpha) - A^*c_\alpha - B^*(1 - c_\alpha)}{a_{\alpha\beta}^2 m_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}} 4c_\alpha(1 - c_\alpha) - A^*B^*}, \quad (5.1.9)$$

onde:

$$A^* = \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{(m_\alpha + m_\beta)}{m_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{a_\beta}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \frac{(6 + 13\kappa_\beta)(1 - c_\alpha)}{(1 + \kappa_\beta)^2} \frac{1}{m_\beta^{\frac{1}{2}}} + (5m_\beta + 3m_\alpha) \frac{c_\alpha}{m_\alpha},$$

$$B^* = \frac{3\sqrt{2}}{2} \frac{(m_\alpha + m_\beta)}{m_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{a_\alpha}{a_{\alpha\beta}} \right)^2 \frac{c_\alpha}{m_\alpha^{\frac{1}{2}}} + (5m_\alpha + 3m_\beta) \frac{(1 - c_\alpha)}{m_\beta}.$$

A representação gráfica de μ em função da fração molar do constituinte monoatômico, a uma temperatura de 25°C, para misturas binárias está ilustrada nas figuras (5.10)–(5.12). Para este coeficiente foi possível encontrar alguns dados experimentais, o que permite fazer uma comparação entre teoria e experiência. Portanto, juntamente com a representação teórica, são mostrados os resultados experimentais das seguintes misturas: He-CH₄, Ne-CH₄ e Ar-CH₄ [10]; He-CF₄, Ne-CF₄ e Ar-CF₄ [11]; Kr-CH₄ e Kr-CF₄ [12].

(v) Coeficiente de condutividade térmica:

Definimos em (3.2.61) o coeficiente de condutividade térmica da mistura, λ :

$$\lambda = [k_T(M_3 + M_5 + M_7) - (M_4 + M_6 + M_8)]T^{\frac{1}{2}}, \quad (5.1.10)$$

onde k_T representa a razão de termo-difusão e M as soluções do sistema (3.2.43). Para a condutividade foi possível apenas encontrar valores experimentais para o caso de misturas de He – CH₄ [13], Ne – CH₄ e Ar – CH₄ [14]. Nas figuras (5.13)–(5.15) encontra-se a representação gráfica do coeficiente de condutividade térmica para misturas binárias, a uma temperatura de 27.5°C, juntamente com os resultados experimentais.

Para o caso da viscosidade cisalhante e da condutividade térmica podemos avaliar o desvio entre o valor calculado e o experimental através da relação:

$$\text{Desvio} = \frac{\text{valor calculado} - \text{valor experimental}}{\text{valor experimental}} \times 100\%. \quad (5.1.11)$$

Assim, podemos reunir os desvios em apenas dois gráficos, figuras (5.16) e (5.17). O desvio médio para a viscosidade cisalhante foi de –3.92% (desvio padrão† = 1.30%) para misturas de gases nobres com metano, e de –4.35% (desvio padrão = 1.30%) para misturas de gases nobres com tetrafluoreto de carbono. Nestes dois casos a precisão experimental foi da ordem de ±0,1%. Quanto à condutividade térmica, o desvio médio ficou em –8.83% (desvio padrão = 4.63%) e o erro experimental é da ordem de ±0,3%.

5.2 O Método de Chapman-Enskog:

No capítulo 4 mostramos como é possível abordar o mesmo tema através de outra maneira, conhecida como o método de Chapman-Enskog. Determinamos todos os coeficientes de transporte da mistura e faremos agora uma análise destes resultados, comparando-os com aqueles obtidos no método dos momentos, através da seguinte expressão:

$$\text{Desvio} = \frac{\text{valor calculado(Chapman - Enskog)} - \text{valor calculado(Grad)}}{\text{valor calculado(Grad)}} \times 100\%. \quad (5.1.12)$$

(i) Coeficiente de viscosidade volumétrica e cisalhante: As expressões que definem a viscosidade volumétrica e cisalhante (4.5.10) e (4.5.11) no método de Chapman-Enskog são idênticas àquelas obtidas no método de Grad (3.2.40) e (3.2.42). Desta maneira, os resultados obtidos através do método de Chapman são rigorosamente iguais aos do método de Grad.

(ii) Coeficiente de condutividade térmica: A variação observada entre as expressões para a condutividade térmica do método de Chapman, equação (4.5.18), e do método de Grad, equação (3.2.61), foi em média de 0.27% (desvio padrão = 1.71%).

† desvio padrão = $\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n}$.

(iii) Coeficiente de difusão: Para este coeficiente o desvio entre os dois métodos, equações (4.5.5) e (3.2.52), ficou em -3.07% (desvio padrão = 1.63%), em média.

(iv) Fator de termo-difusão: Aqui, o desvio entre as expressões do método de Chapman para o fator de termo-difusão, equação (4.5.7), e do método de Grad, equação (3.2.55), foi em média de 5.30% (desvio padrão = 7.86%).

5.3 Discussões:

Antes de passarmos às discussões, é importante ressaltar que todos os valores experimentais obtidos não se enquadram na faixa de temperatura ideal destes modelos, conforme a tabela 1. Como as temperaturas em que as experiências foram realizadas são superiores aos limites determinados pelo calor específico, é possível que estejamos levando em conta o modo vibracional da molécula poliatômica, fugindo totalmente de nossas considerações iniciais.

Quanto aos resultados obtidos no método de Grad e comparados com os dados experimentais, há uma razão para que os resultados obtidos para a viscosidade cisalhante sejam melhores, quando comparados à condutividade térmica. A viscosidade cisalhante é caracterizada pela transferência do momento linear de uma molécula, que se move com uma velocidade c . O fluxo do momento linear se fará através de um plano perpendicular à velocidade da molécula. Assim, apenas a componente perpendicular influenciará o transporte deste momento linear, e conseqüentemente da viscosidade. Por outro lado, cada componente de velocidade contribui para a transferência de energia. As grandes velocidades contribuem muito mais para o transporte de energia (condutividade térmica) do que para o transporte de momento linear (viscosidade) [15].

Quanto ao fator de termo-difusão, admite-se que o erro é muito maior para k_T (e conseqüentemente para α_{12}) do que para qualquer outro coeficiente de transporte da mistura. Para este coeficiente, o modelo de esfera rígida não fornece bons resultados (vide por exemplo [1]). Assim, não mostramos nenhum resultado experimental para o fator de termo-difusão, pois o desvio neste caso é muito grande.

Como não encontramos nenhuma medida de difusão em função da concentração e/ou da fração molar, a princípio não podemos avaliar o resultado desta teoria. Quanto à viscosidade volumétrica, não é possível medi-la diretamente. Isto é feito através de medidas de atenuação de ondas sonoras em gases, que fornecem parâmetros para o cálculo deste coeficiente [16].

Quanto ao método de Chapman-Enskog, a concordância obtida com os valores da viscosidade cisalhante e volumétrica provenientes do método de Grad, é certamente o resultado de que as aproximações relacionadas a estes coeficientes de transporte, feitas na obtenção das funções de distribuição são equivalentes. Os outros desvios, da condutividade, difusão e fator de termo-difusão, sugerem que as aproximações nestes casos são diferentes. Em outras palavras: a primeira aproximação obtida através do método de Chapman-Enskog para os coeficientes de difusão, termo-difusão e condutividade térmica não é equivalente à primeira aproximação para estes mesmos coeficientes determinados através do método dos momentos de Grad, para o caso específico de misturas [17].

Se o modelo de esfera rígida (lisa/rugosa) fornece valores com boa concordância para a viscosidade cisalhante e também para a condutividade térmica, os outros coeficientes de transporte mostram que estes modelos têm limitações. Mesmo assim e principalmente pela simplicidade matemática deste modelo em relação aos outros, acreditamos que o modelo de esfera rígida ainda é um bom caminho para se ilustrar os fenômenos de transporte.

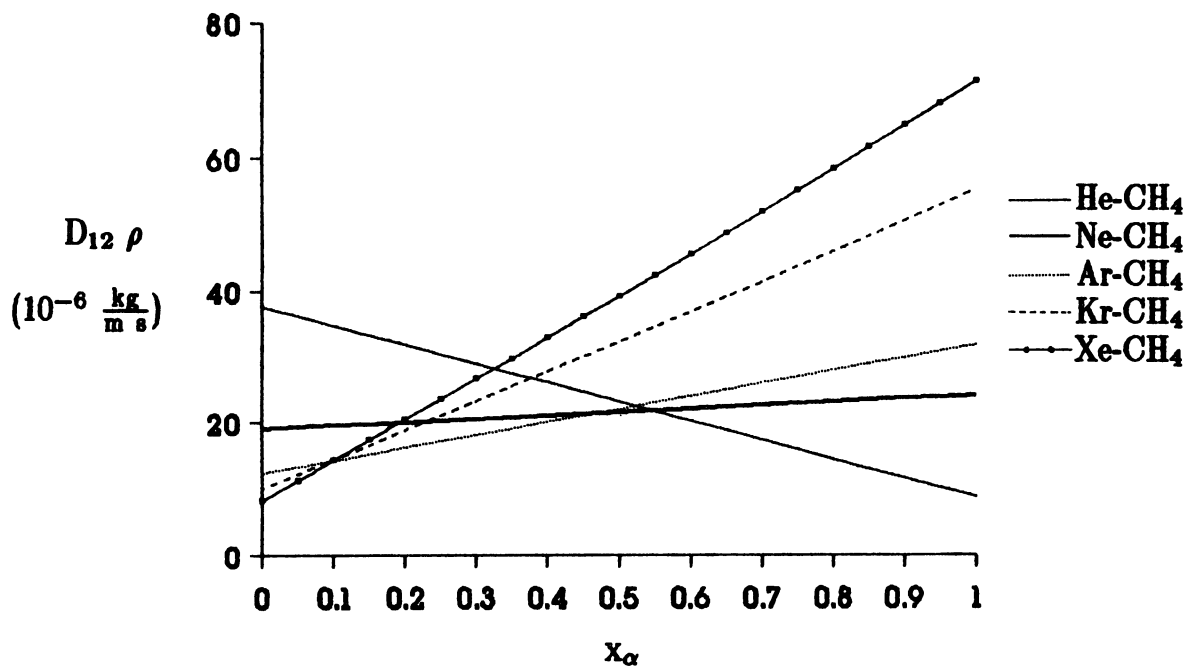


Fig. 5.1: Coeficiente de difusão multiplicado pela densidade a uma temperatura de 25°C para misturas de gases nobres e metano.

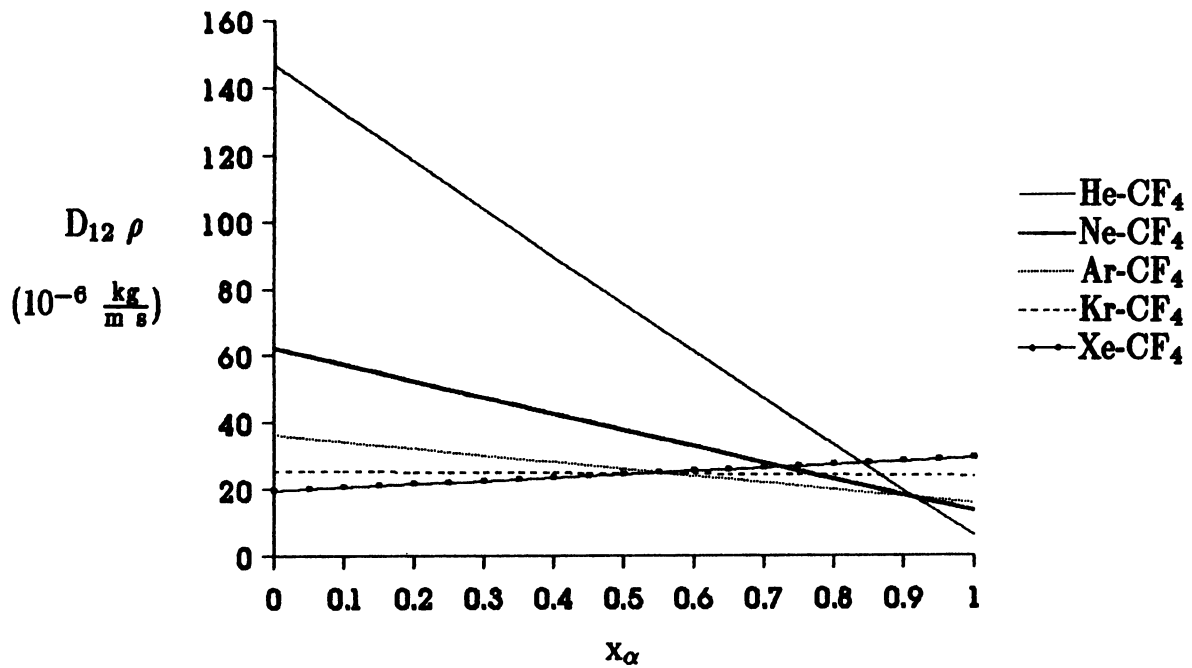


Fig. 5.2: Coeficiente de difusão multiplicado pela densidade a uma temperatura de 25°C para misturas de gases nobres e tetrafluoreto de carbono.

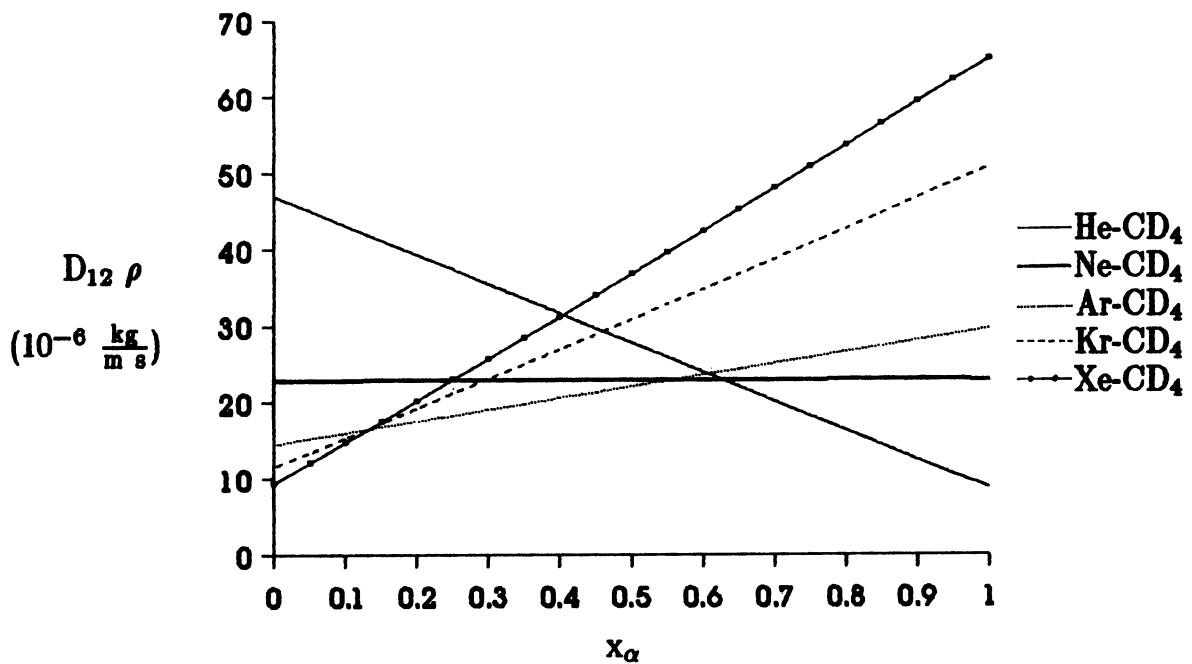


Fig. 5.3: Coeficiente de difusão multiplicado pela densidade a uma temperatura de 25°C para misturas de gases nobres e metano-deuterado.

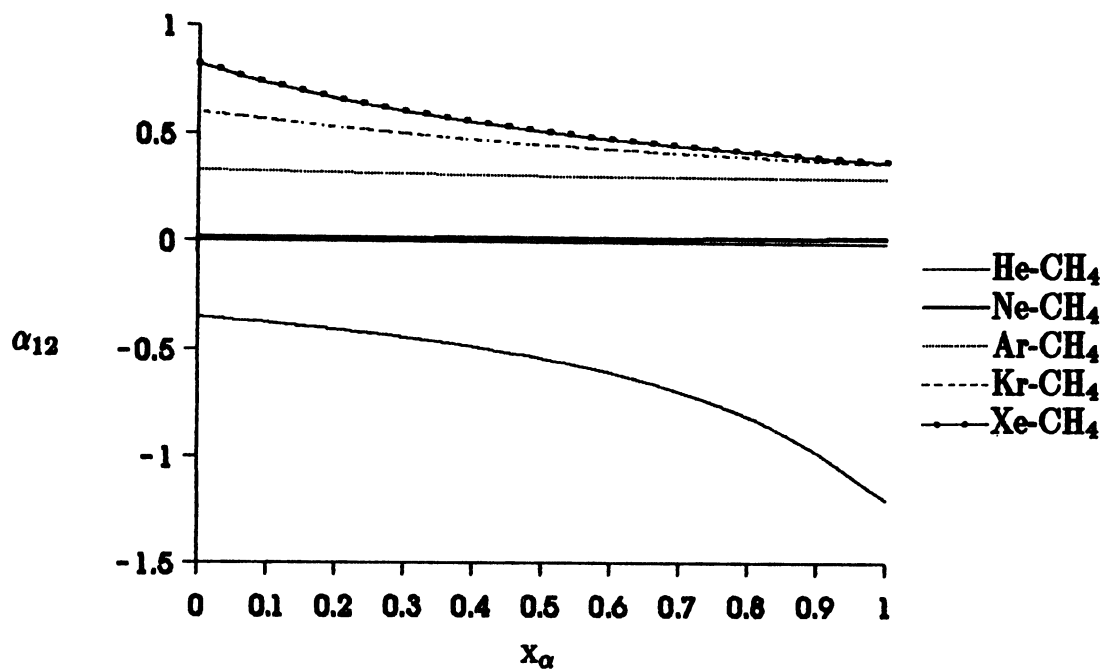


Fig. 5.4: Fator de termo-difusão para misturas de gases nobres e metano.

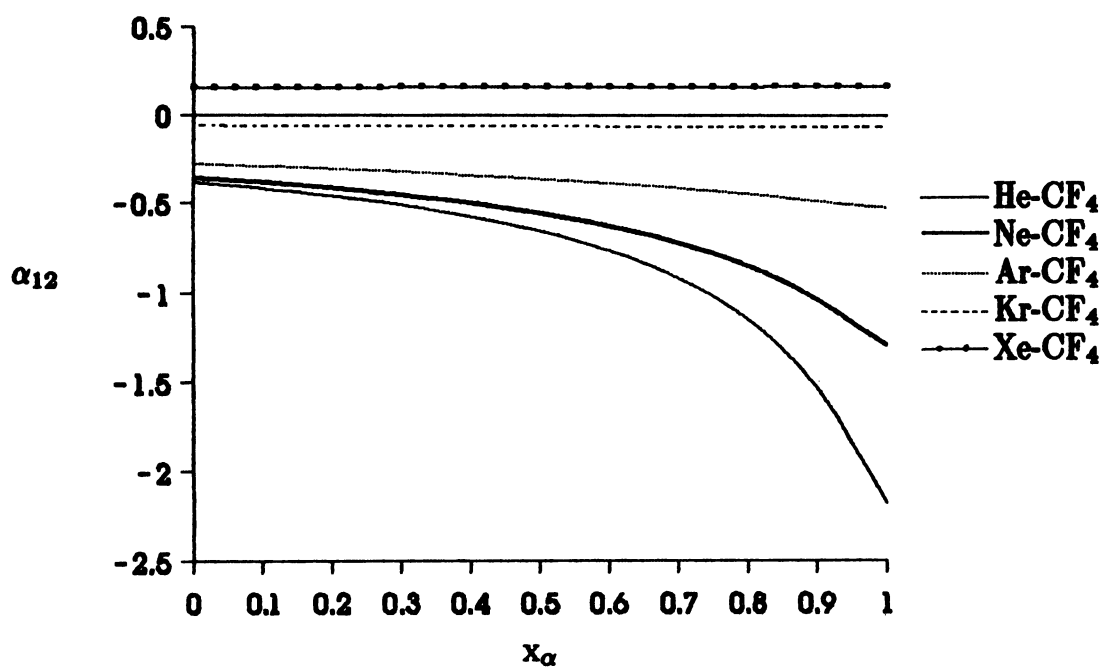


Fig. 5.5: Fator de termo-difusão para misturas de gases nobres e tetrafluoreto de carbono.

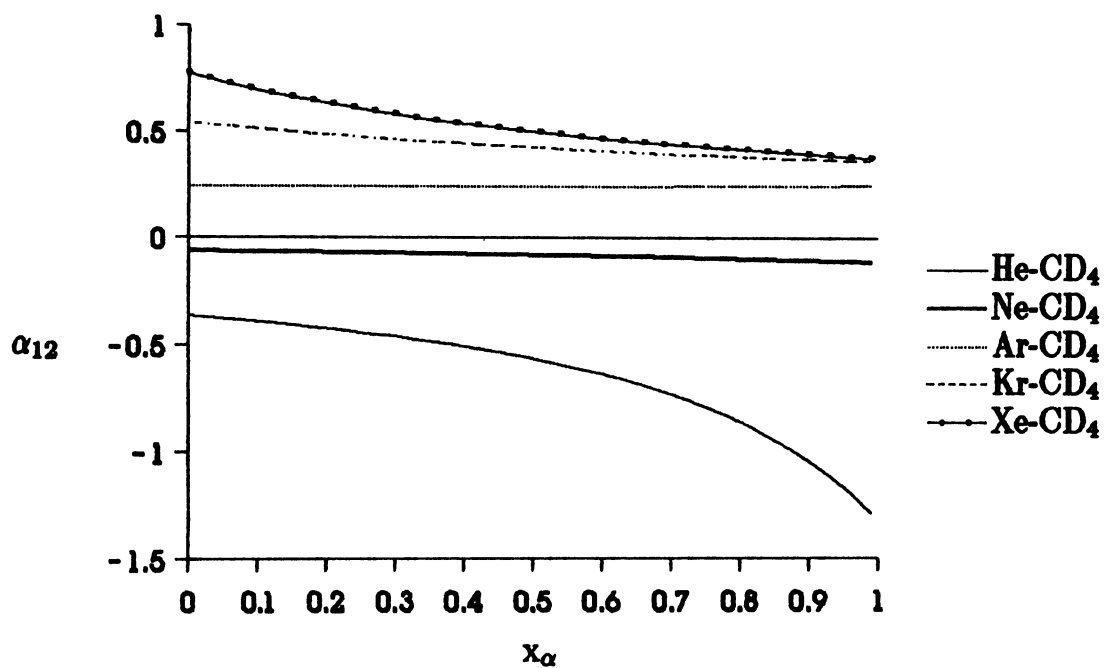


Fig. 5.6: Fator de termo-difusão para misturas de gases nobres e metano-deuterado.

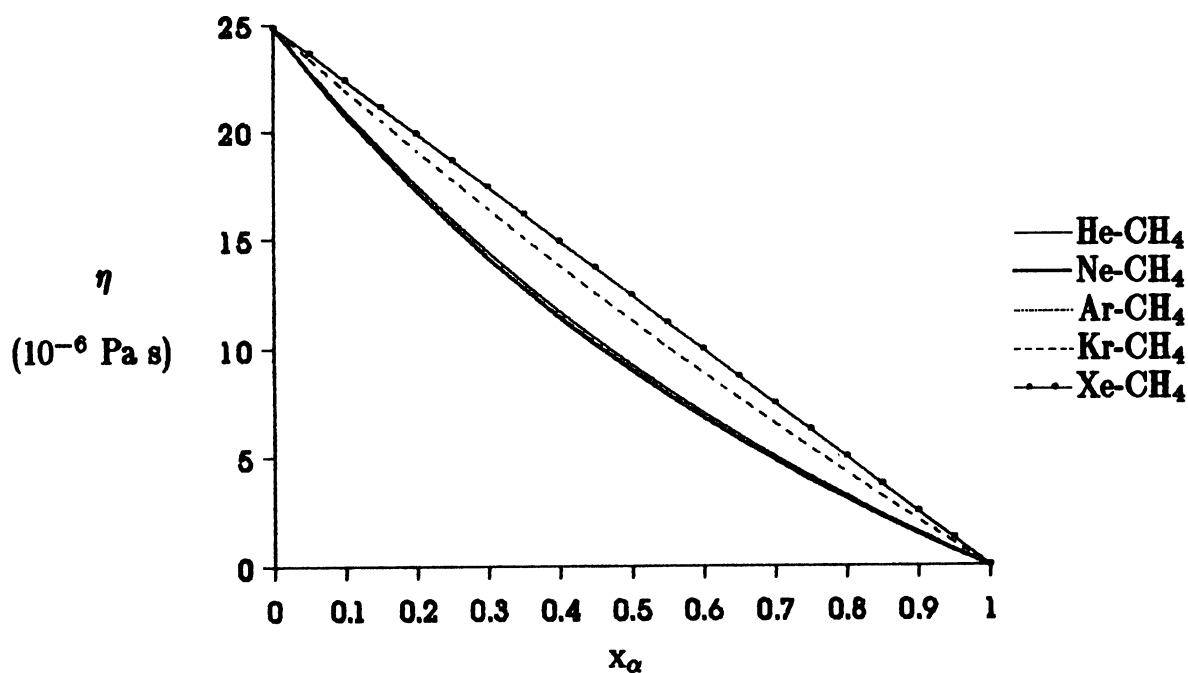


Fig. 5.7: Coeficiente de viscosidade volumétrica a uma temperatura de 25°C , para misturas de gases nobres e metano.

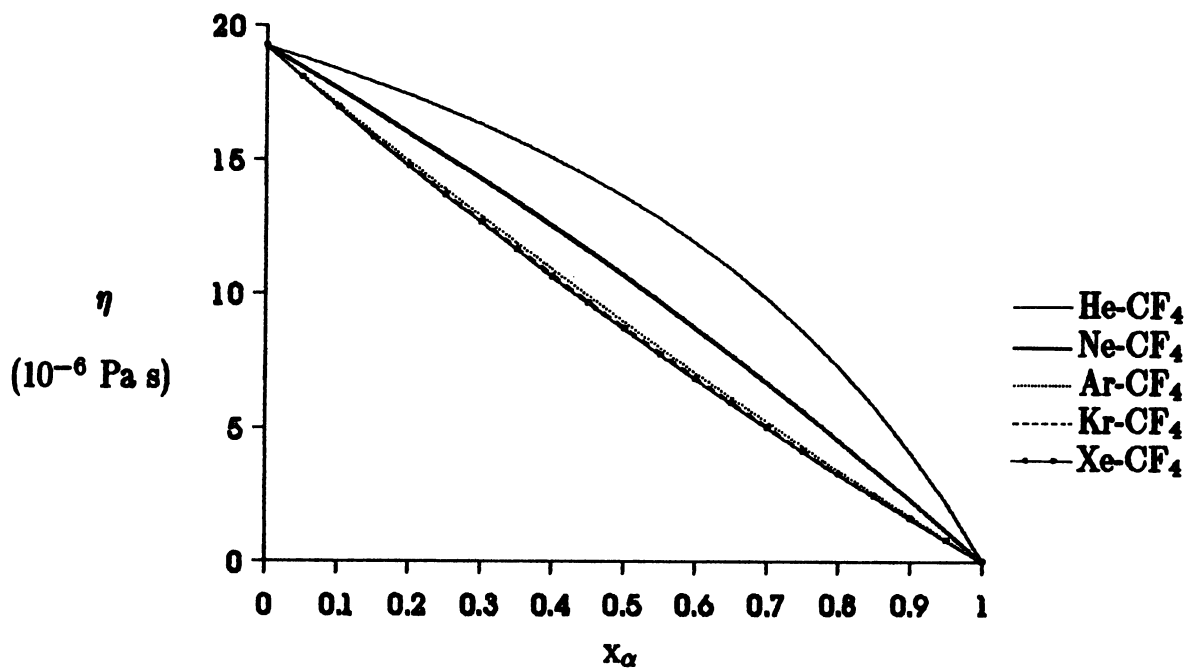


Fig. 5.8: Coeficiente de viscosidade volumétrica a uma temperatura de 25°C , para misturas de gases nobres e tetrafluoreto de carbono.

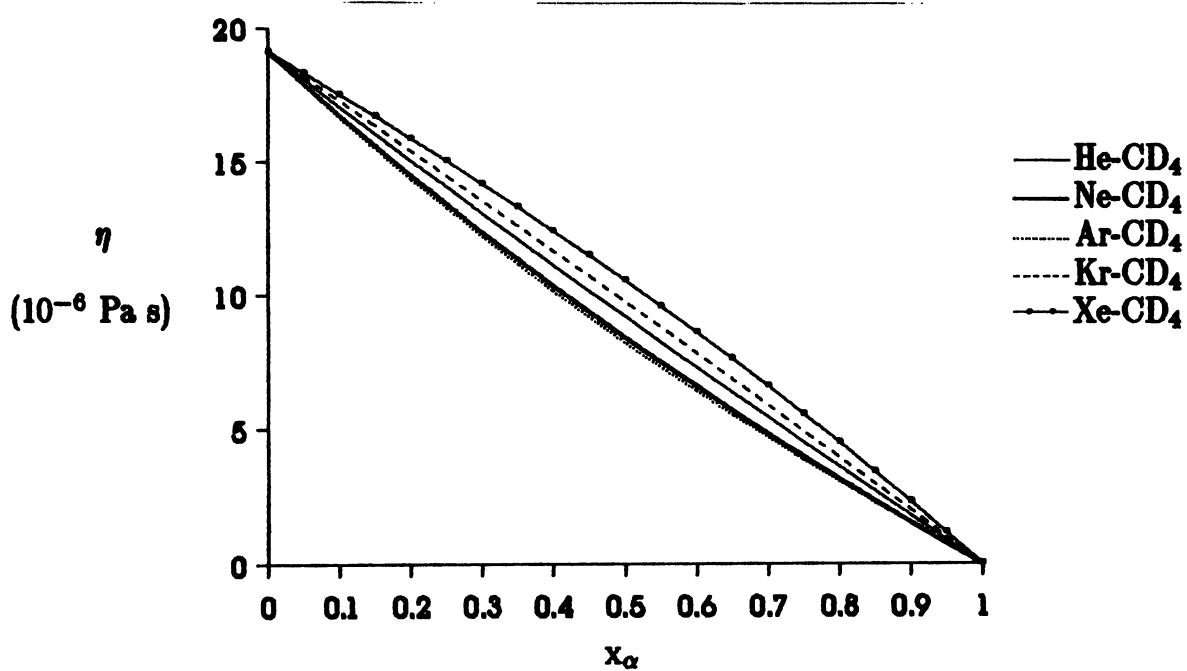


Fig. 5.9: Coeficiente de viscosidade volumétrica a uma temperatura de 25°C , para misturas de gases nobres e metano-deuterado.

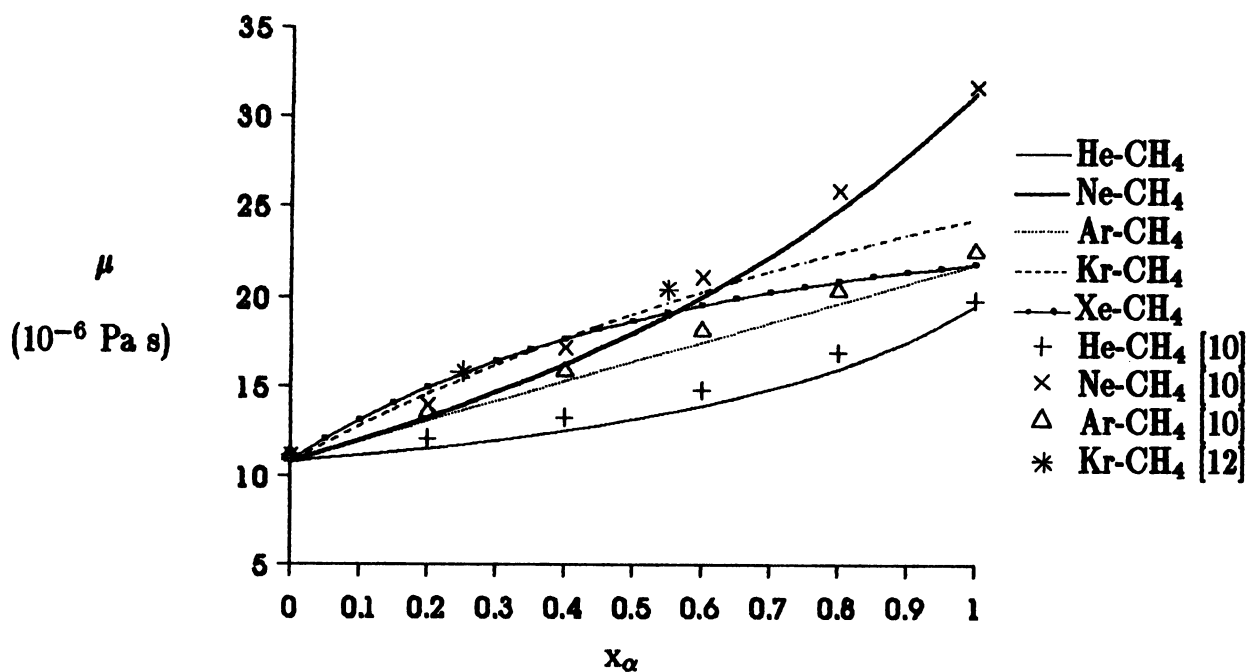


Fig. 5.10: Coeficiente de viscosidade cisalhante a uma temperatura de 25°C , para misturas de gases nobres e metano.

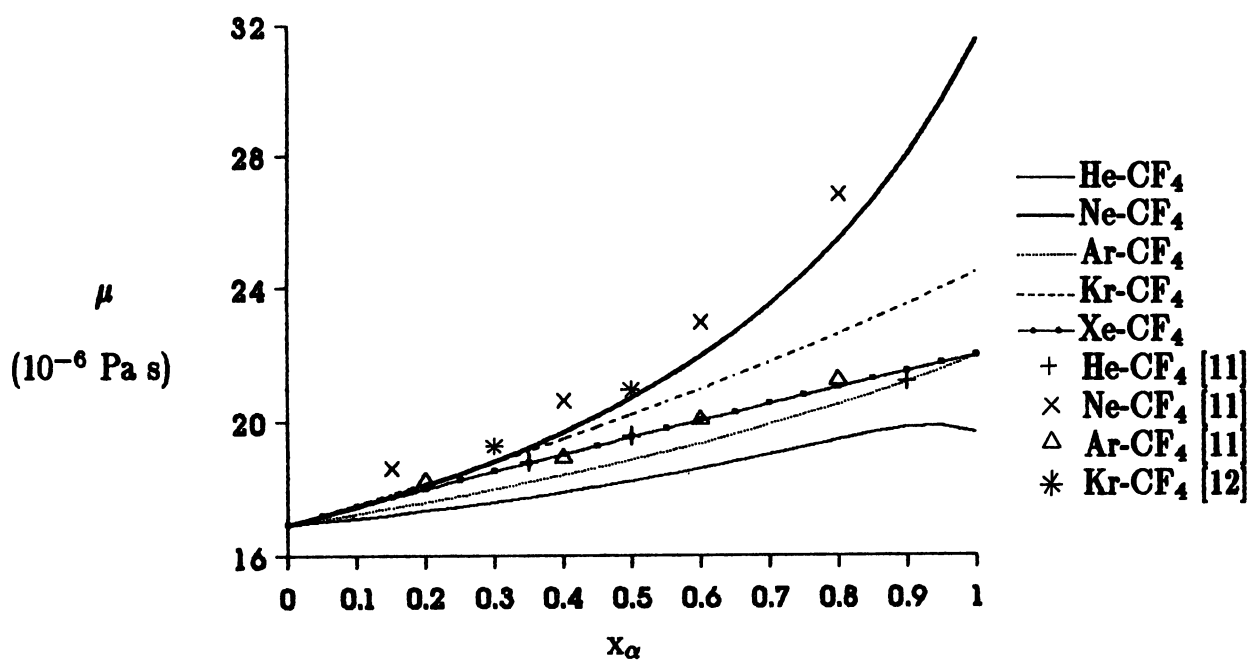


Fig. 5.11: Coeficiente de viscosidade cisalhante a uma temperatura de 25°C , para misturas de gases nobres e tetrafluoreto de carbono.

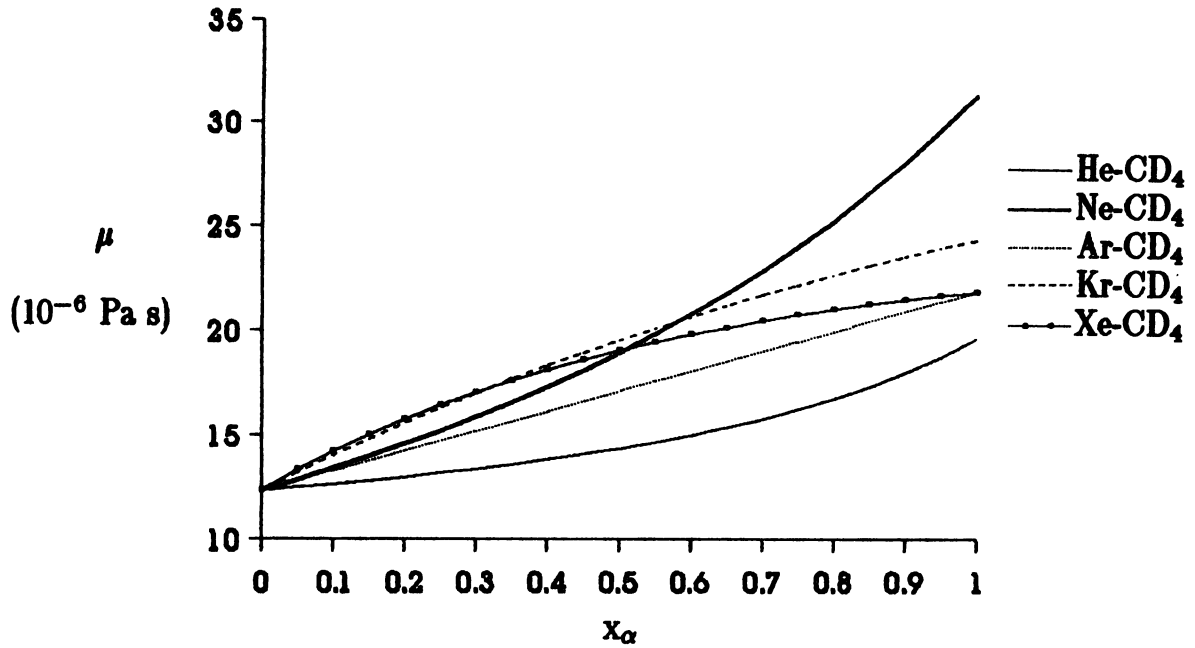


Fig. 5.12: Coeficiente de viscosidade cisalhante a uma temperatura de 25°C , para misturas de gases nobres e metano-deuterado.

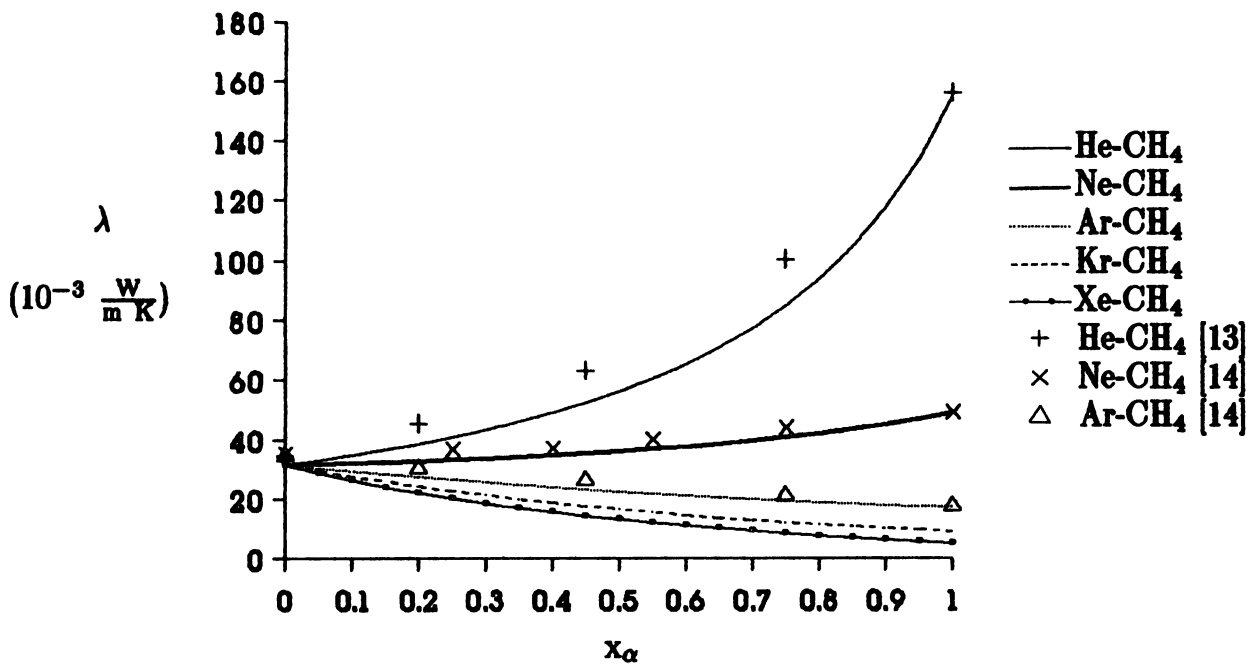


Fig. 5.13: Coeficiente de condutividade térmica a uma temperatura de 27.5°C , para misturas de gases nobres e metano.

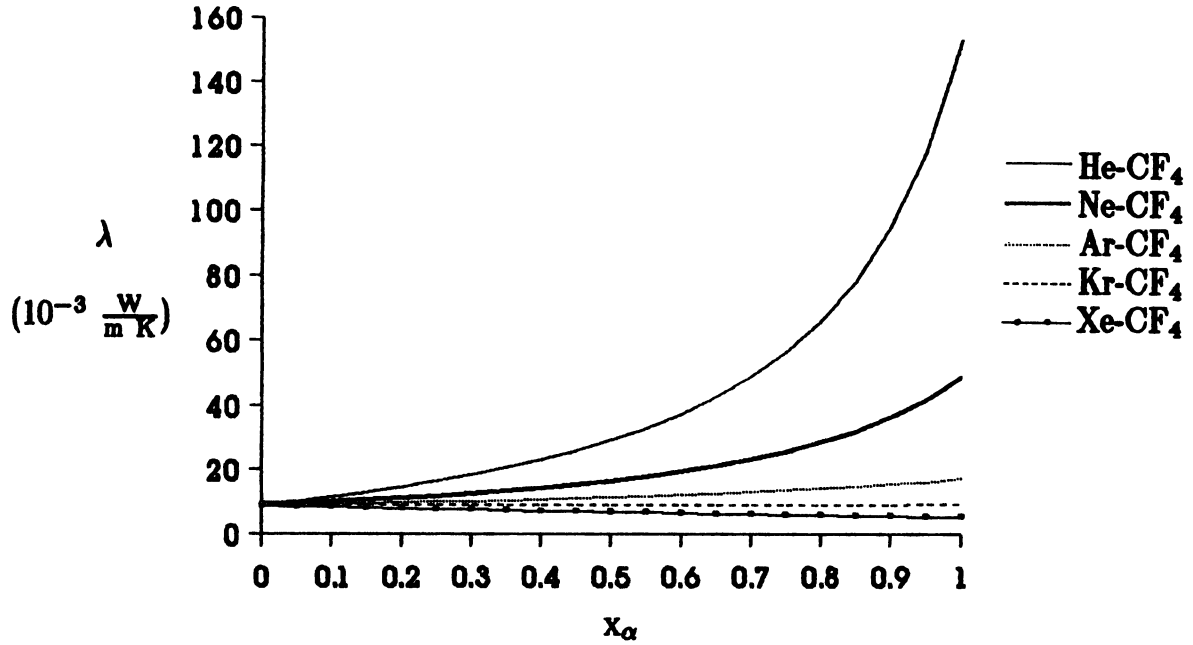


Fig. 5.14: Coeficiente de condutividade térmica a uma temperatura de 27.5°C, para misturas de gases nobres e tetrafluoreto de carbono.

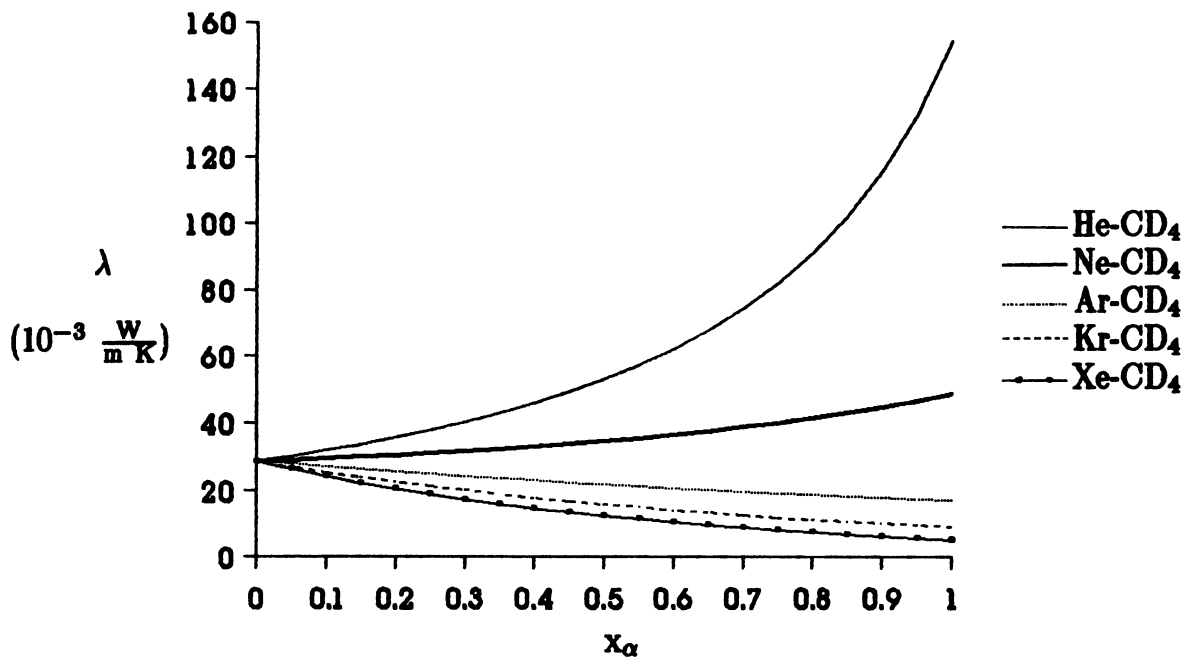


Fig. 5.15: Coeficiente de condutividade térmica a uma temperatura de 27.5°C, para misturas de gases nobres e metano-deuterado.

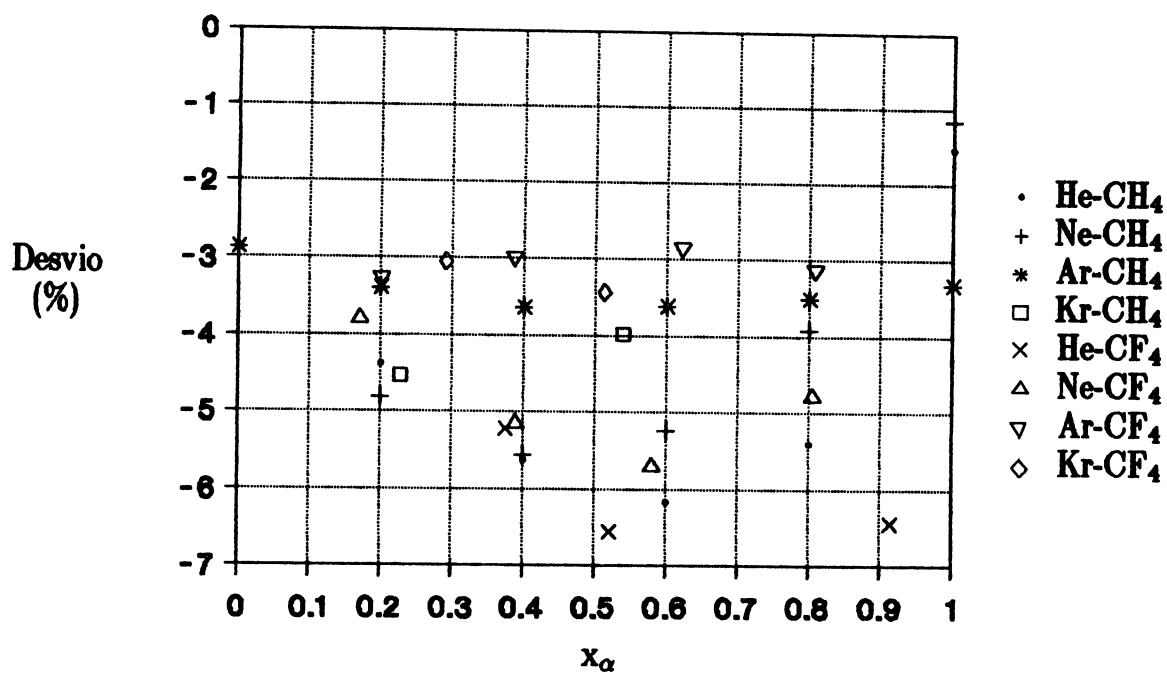


Fig. 5.16: Desvio da viscosidade cisalhante para misturas de gases nobres e metano e de gases nobres e tetrafluoreto de carbono.

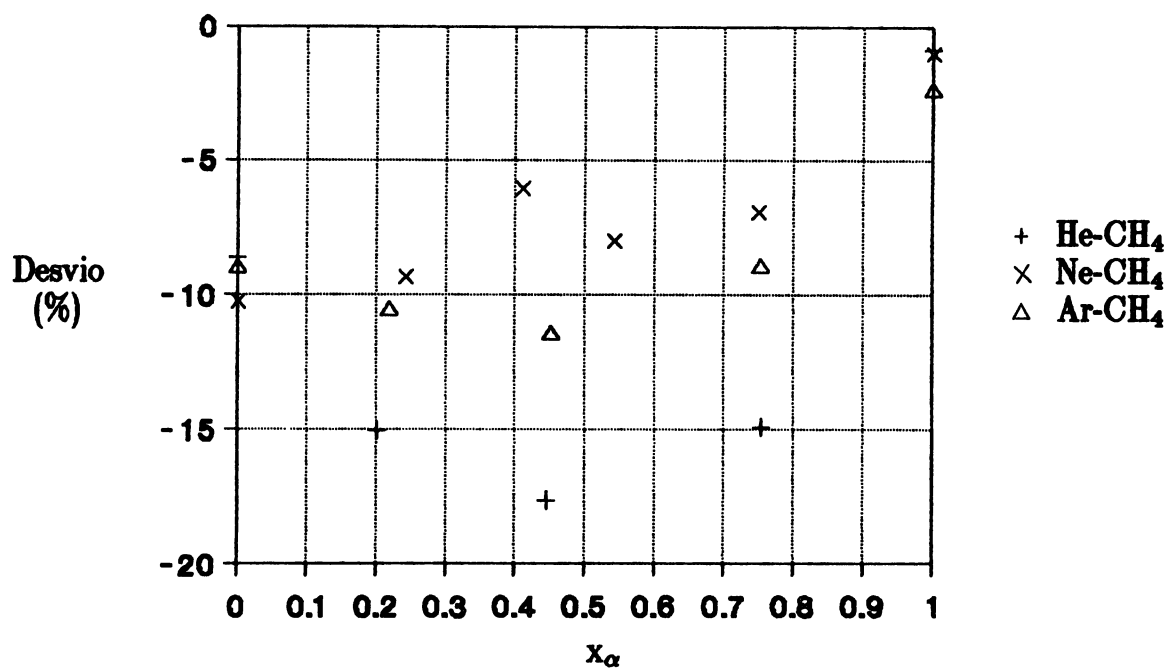


Fig. 5.17: Desvio da condutividade térmica para He-CH₄, Ne-CH₄ e Ar-CH₄.

Apêndice A1

Fórmulas Empregadas no Cálculo dos Termos Constitutivos

Para um vetor \mathbf{c} pertencente a um espaço vetorial euclidiano tri-dimensional é válido afirmar que:

$$\int c_i c_j f(c^2) d\mathbf{c} = \frac{1}{3} \delta_{ij} \int c^2 f(c^2) d\mathbf{c}, \quad (\text{A1.1})$$

$$\int c_i c_j c_k c_l f(c^2) d\mathbf{c} = \frac{1}{15} (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{kj}) \int c^4 f(c^2) d\mathbf{c}. \quad (\text{A1.2})$$

Como trabalhamos com funções maxwellianas as respectivas fórmulas são muito úteis:

$$\int_0^\infty c^{2n} e^{-\alpha c^2} d\mathbf{c} = \frac{\sqrt{\pi} (2n-1)!!}{2^n} \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\frac{2n+1}{2}}, \quad (\text{A1.3})$$

$$\int_0^\infty c^{2n+1} e^{-\alpha c^2} d\mathbf{c} = \frac{n!}{2} \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{n+1}. \quad (\text{A1.4})$$

E na integração em \mathbf{k} usamos as seguintes integrais:

$$\int (\mathbf{k} \cdot \mathbf{g})^n d\mathbf{k} = \frac{2\pi}{(n+1)} g^n, \quad (\text{A1.5})$$

$$\int k_i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{g})^n d\mathbf{k} = \frac{2\pi}{(n+2)} g^{n-1} g_i, \quad (\text{A1.6})$$

$$\int k_i k_j (\mathbf{k} \cdot \mathbf{g})^n d\mathbf{k} = \frac{2\pi}{(n+1)(n+3)} g^{n-2} (g^2 \delta_{ij} + n g_i g_j), \quad (\text{A1.7})$$

$$\int k_i k_j k_k (\mathbf{k} \cdot \mathbf{g})^n d\mathbf{k} = \frac{2\pi}{(n+2)(n+4)} g^{n-3} [g^2 (g_i \delta_{jk} + g_j \delta_{ik} + g_k \delta_{ij}) + (n-1) g_i g_j g_k], \quad (\text{A1.8})$$

$$\int k_i k_j k_r k_s (\mathbf{k} \cdot \mathbf{g})^n d\mathbf{k} = \frac{2\pi}{(n+1)(n+3)(n+5)} g^{n-4} [g^4 (\delta_{ij} \delta_{rs} + \delta_{ir} \delta_{js} + \delta_{is} \delta_{rj}) + n g^2 (g_i g_j \delta_{rs} + g_i g_r \delta_{js} + g_i g_s \delta_{jr} + g_r g_j \delta_{is} + g_s g_j \delta_{ir} + g_r g_s \delta_{ij}) + n(n-2) g_i g_j g_r g_s]. \quad (\text{A1.9})$$

Apêndice A2

Cálculo de um Termo de Produção

Vamos escolher um termo de produção e mostrar como se faz para determiná-lo. Seja por exemplo P_{ij}^β definido através da equação:

$$P_{ij}^\beta = \int m_\beta (C_i^{\beta'} C_j^{\beta'} - C_i^\beta C_j^\beta) f_\beta f_\beta^1 a_\beta^2 (\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{g}_\beta) d\mathbf{k}_\beta dc_\beta dc_\beta^1 d\mathbf{w}_\beta d\mathbf{w}_\beta^1. \quad (\text{A2.1})$$

Como se trata de uma mistura, é interessante ter os resultados em função da velocidade de difusão, e isto pode ser facilmente obtido através das equações (3.1.18) e (3.1.20):

$$C_i^\beta = \xi_i^\beta - u_i^\beta.$$

Portanto, a relação em velocidades peculiares C_i^β na integral acima é equivalente à:

$$(C_i^{\beta'} C_j^{\beta'} - C_i^\beta C_j^\beta) = \xi_i^{\beta'} \xi_j^{\beta'} - \xi_i^\beta \xi_j^\beta - u_i^{\beta'} (\xi_j^{\beta'} - \xi_j^\beta) - u_j^\beta (\xi_i^{\beta'} - \xi_i^\beta), \quad (\text{A2.2})$$

onde foram desprezados os termos não-lineares. Antes de passar à integração é necessário transformar as velocidades finais em iniciais. Isto é feito através das relações deduzidas na seção 2.2.2. Como o termo de produção P_{ij}^β provém de colisões entre moléculas poliômicas, considera-se somente as velocidades para este tipo de colisão:

$$\xi_i^{\beta'} = \xi_i^\beta + \frac{\kappa_\beta}{(1 + \kappa_\beta)^2} \left\{ g_i^\beta - \frac{a_\beta}{2} \epsilon_{ijk} k_j^\beta (w_k^{\beta 1} + w_k^\beta) + \frac{1}{\kappa_\beta} k_i^\beta (\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{g}_\beta) \right\}, \quad (\text{A2.3})$$

$$\xi_i^{\beta 1'} = \xi_i^{\beta 1} - \frac{\kappa_\beta}{(1 + \kappa_\beta)^2} \left\{ g_i^\beta - \frac{a_\beta}{2} \epsilon_{ijk} k_i^\beta (w_k^{\beta 1} + w_k^\beta) + \frac{1}{\kappa_\beta} k_i^\beta (\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{g}_\beta) \right\}, \quad (\text{A2.4})$$

onde transformamos as velocidades moleculares c_i^β em peculiares em relação à mistura ξ_i^β , utilizando a equação (3.1.20).

Outra transformação útil é a que introduz as velocidades de centro de massa linear \mathbf{G}^β e angular \mathbf{Z}^β , além das velocidades relativas linear \mathbf{g}^β e angular \mathbf{z}^β :

$$\mathbf{G}_\beta = \frac{1}{2} (\xi_\beta^1 + \xi_\beta), \quad \mathbf{g}_\beta = \xi_\beta^1 - \xi_\beta, \quad \mathbf{Z}_\beta = \frac{1}{2} (\mathbf{w}_\beta^1 + \mathbf{w}_\beta), \quad \mathbf{z}_\beta = \mathbf{w}_\beta^1 - \mathbf{w}_\beta, \quad (\text{A2.5})$$

pois o Jacobiano destas transformações é unitário:

$$dc_\beta dc_\beta^1 d\mathbf{w}_\beta d\mathbf{w}_\beta^1 = d\xi_\beta d\xi_\beta^1 d\mathbf{w}_\beta d\mathbf{w}_\beta^1 = d\mathbf{g}_\beta d\mathbf{G}_\beta d\mathbf{z}_\beta d\mathbf{Z}_\beta. \quad (\text{A2.6})$$

Após todas estas transformações, a relação para o termo de velocidades que governa a integral P_{ij}^β passa a ser:

$$\begin{aligned}
(C_i^{\beta'} C_j^{\beta'} - C_i^\beta C_j^\beta) = & \frac{\kappa_\beta}{1 + \kappa_\beta} \left\{ G_i^\beta g_j^\beta + G_j^\beta g_i^\beta - u_i^\beta g_j^\beta - u_j^\beta g_i^\beta + \left(\frac{\kappa_\beta}{1 + \kappa_\beta} - 1 \right) g_i^\beta g_j^\beta \right. \\
& + \left(\frac{1}{2} - \frac{\kappa_\beta}{1 + \kappa_\beta} \right) a_\beta \left(g_i^\beta \epsilon_{jrs} k_r^\beta Z_s^\beta + g_j^\beta \epsilon_{irs} k_r^\beta Z_s^\beta \right) - a_\beta \epsilon_{irs} G_j^\beta k_r^\beta Z_s^\beta - a_\beta \epsilon_{jrs} G_i^\beta k_r^\beta Z_s^\beta \\
& - \left(\frac{1}{2} - \frac{\kappa_\beta}{1 + \kappa_\beta} \right) \frac{1}{\kappa_\beta} (\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{g}_\beta) (g_i^\beta k_j^\beta - g_j^\beta k_i^\beta) + \frac{\kappa_\beta}{1 + \kappa_\beta} a_\beta^2 \epsilon_{irs} \epsilon_{jmn} k_r^\beta k_m^\beta Z_s^\beta Z_n^\beta + a_\beta \epsilon_{jrs} u_i^\beta k_r^\beta Z_s^\beta \\
& + \frac{1}{\kappa_\beta} (\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{g}_\beta) (G_i^\beta k_j^\beta + G_j^\beta k_i^\beta) - \frac{a_\beta}{1 + \kappa_\beta} (\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{g}_\beta) (\epsilon_{irs} k_j^\beta k_r^\beta Z_s^\beta + \epsilon_{jrs} k_i^\beta k_r^\beta Z_s^\beta) \\
& \left. + a_\beta \epsilon_{irs} u_j^\beta k_r^\beta Z_s^\beta - \frac{1}{\kappa_\beta} (\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{g}_\beta) (u_i^\beta k_j^\beta + u_j^\beta k_i^\beta) + \frac{1}{\kappa_\beta (1 + \kappa_\beta)} k_i^\beta k_j^\beta (\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{g}_\beta)^2 \right\}. \quad (A2.7)
\end{aligned}$$

É necessário também fazer estas transformações de velocidades na função de distribuição f_β . Desta maneira, o produto de f_β com f_β^1 se reduz à:

$$\begin{aligned}
f_\beta f_\beta^1 = & \left(\frac{\rho_\beta}{m_\beta} \right)^2 \frac{(m_\beta I_\beta)^3}{(2\pi kT)^6} \exp \left[-\frac{m_\beta}{kT} (G_\beta^2 + \frac{1}{4} g_\beta^2) - \frac{I_\beta}{kT} (Z_\beta^2 + \frac{1}{4} z_\beta^2) \right] \left\{ 1 \right. \\
& + \left(\frac{m_\beta}{kT} \right)^2 \frac{p_{(ij)}^\beta}{\rho_\beta} (G_i^\beta G_j^\beta + \frac{1}{4} g_i^\beta g_j^\beta) + \left(\frac{m_\beta}{kT} \right)^2 \frac{\varpi_\beta}{\rho_\beta} \left[G_\beta^2 + \frac{1}{4} g_\beta^2 - \frac{I_\beta}{m_\beta} (Z_\beta^2 + \frac{1}{4} z_\beta^2) \right] \\
& + \frac{2}{5} \left(\frac{m_\beta}{kT} \right)^3 \frac{q_i^\beta}{\rho_\beta} \left(G_\beta^2 G_i^\beta + \frac{1}{4} g_\beta^2 G_i^\beta + \frac{1}{2} g_i^\beta g_r^\beta G_r^\beta - \frac{5kT}{m_\beta} G_i^\beta \right) \\
& \left. + \frac{2}{3} \frac{m_\beta^2 I_\beta}{(kT)^3} \frac{h_i^\beta}{\rho_\beta} \left(Z_\beta^2 G_i^\beta + \frac{1}{4} z_\beta^2 G_i^\beta + \frac{1}{2} g_i^\beta z_r^\beta Z_r^\beta - \frac{3kT}{I_\beta} G_i^\beta \right) + 2 \frac{m_\beta}{kT} u_i^\beta G_i^\beta \right\}, \quad (A2.8)
\end{aligned}$$

onde foram desprezados todos os termos não-lineares.

Agora, é só substituir as equações (A2.6)–(A2.8) na equação (A2.1), e transformar as coordenadas cartesianas em coordenadas esféricas:

$$\begin{aligned}
\int d\mathbf{C} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dC_x dC_y dC_z \\
&= \int_0^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} C^2 \sin\theta d\varphi d\theta dC = 4\pi \int_0^{+\infty} C^2 dC. \quad (A2.9)
\end{aligned}$$

Para integrar são necessárias apenas as fórmulas do Apêndice A1. O resultado final é:

$$P_{ij}^\beta = -\frac{1}{(1 + \kappa_\beta)^2} \left(\frac{\pi kT}{m_\beta} \right)^2 n_\beta a_\beta^2 \left[\frac{32}{3} \kappa_\beta \varpi_\beta \delta_{ij} + \frac{8}{15} (13\kappa_\beta + 6) p_{(ij)}^\beta \right]. \quad (A2.10)$$

Apêndice A3

Força Generalizada de Difusão

Na seção (3.2.1) introduzimos uma grandeza denominada de *força generalizada de difusão*. A definição de d_i^γ , para um constituinte qualquer é (vide por exemplo [18]):

$$d_i^\gamma = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{n_\gamma}{n} \right) + \left(\frac{n_\gamma}{n} - \frac{\rho_\gamma}{\rho} \right) \frac{\partial \ln p^E}{\partial x_i} - \frac{1}{p^E} \frac{\rho_\gamma}{\rho} \left[\rho F_i^\gamma - \sum_{\gamma=1}^{\nu} \rho_\gamma F_i^\gamma \right], \quad (A3.1)$$

onde F_i^γ é a força externa que age sobre o constituinte γ , n é a densidade total do número de partículas, e p^E a pressão hidrostática total:

$$n = \sum_{\gamma} n_\gamma = \sum_{\gamma} \frac{\rho_\gamma}{m_\gamma}, \quad p^E = \sum_{\gamma} p_\gamma^E = nkT. \quad (A3.2)$$

Se somarmos a força de difusão sobre todos os constituintes, o resultado será:

$$\sum_{\gamma=1}^{\nu} d_i^\gamma = 0. \quad (A3.3)$$

Para uma mistura binária isto significa que há apenas uma força independente:

$$d_i^\alpha = -d_i^\beta. \quad (A3.4)$$

Então, se substituirmos a densidade total n e parcial n_α e n_β pela pressão total e parcial em equilíbrio na equação (A3.1), obtemos:

$$d_i^\alpha = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{p_\alpha^E}{p^E} \right) + \left(\frac{p_\alpha^E}{p^E} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) \frac{1}{p_\alpha^E} \frac{\partial p_\alpha^E}{\partial x_i} - \frac{1}{p^E} \frac{\rho_\alpha}{\rho} \left(\rho F_i^\alpha - \rho_\alpha F_i^\alpha - \rho_\beta F_i^\beta \right), \quad (A3.5)$$

que após alguns arranjos é equivalente à:

$$d_i^\alpha = \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{p^E \rho} \left[\frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_\alpha^E}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho_\beta} \frac{\partial p_\beta^E}{\partial x_i} - (F_i^\alpha - F_i^\beta) \right]. \quad (A3.6)$$

De acordo com a equação (A3.1), a difusão aparece por causa de diferenças entre as forças externas que agem nas partículas, por gradientes de pressão, ou ainda por gradientes de densidade.

Apêndice A4

A Entropia

Vamos explorar a equação de transporte. Sejam as funções ψ_α e ψ_β :

$$\psi_\alpha = -k \ln f_\alpha, \quad \psi_\beta = -k \ln f_\beta. \quad (\text{A4.1})$$

A substituição destas funções nas equações de transporte (2.4.8) e (2.4.15) fornecem as relações:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_\alpha s_\alpha) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\phi_i^\alpha + \rho_\alpha s_\alpha v_i^\alpha) &= -k \int \left[\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} \right] dc_\alpha \\ &- k \int \ln \frac{f'_\alpha}{f_\alpha} f_\alpha f_\alpha^1 dc_\alpha d\Gamma_\alpha - k \int \ln \frac{f'_\alpha}{f_\alpha} f_\alpha f_\beta dc_\alpha d\Gamma_{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (\text{A4.2})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_\beta s_\beta) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\phi_i^\beta + \rho_\beta s_\beta v_i^\beta) &= -k \int \left[\frac{\partial f_\beta}{\partial t} + c_i^\beta \frac{\partial f_\beta}{\partial x_i} + F_i^\beta \frac{\partial f_\beta}{\partial c_i^\beta} \right] dc_\beta d\mathbf{w}_\beta \\ &- k \int \ln \frac{f'_\beta}{f_\beta} f_\beta f_\beta^1 dc_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_\beta - k \int \ln \frac{f'_\beta}{f_\beta} f_\alpha f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_{\beta\alpha}, \end{aligned} \quad (\text{A4.3})$$

onde introduzimos as seguintes definições:

$$\rho_\alpha s_\alpha = -k \int f_\alpha \ln f_\alpha dc_\alpha, \quad \rho_\beta s_\beta = -k \int f_\beta \ln f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta, \quad (\text{A4.4})$$

$$\phi_i^\alpha = -k \int C_i^\alpha f_\alpha \ln f_\alpha dc_\alpha, \quad \phi_i^\beta = -k \int C_i^\beta f_\beta \ln f_\beta dc_\beta d\mathbf{w}_\beta. \quad (\text{A4.5})$$

O lado direito da equação (A4.2) pode ser alterado através das relações (2.4.4) e (2.4.5). O resultado final é:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_\alpha s_\alpha) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\phi_i^\alpha + \rho_\alpha s_\alpha v_i^\alpha) &= -k \int \left[\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} \right] dc_\alpha \\ &+ \frac{k}{4} \int \ln \frac{f'_\alpha f_\alpha^1}{f_\alpha f_\alpha^1} (f'_\alpha f_\alpha^1 - f_\alpha f_\alpha^1) dc_\alpha d\Gamma_\alpha + \frac{k}{2} \int \ln \frac{f'_\alpha}{f_\alpha} (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) dc_\alpha d\Gamma_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (\text{A4.6})$$

Por outro lado, podemos considerar a seguinte identidade:

$$\begin{aligned}
& \int \psi_\beta f_\beta^* f_\beta^{1*} a_\beta^2 (\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{g}_\beta) d\mathbf{k}_\beta dc_\beta dc_\beta^1 d\mathbf{w}_\beta d\mathbf{w}_\beta^1 \\
&= \int \psi_\beta f_\beta^* f_\beta^{1*} a_\beta^2 (\mathbf{k}_\beta^* \cdot \mathbf{g}_\beta^*) d\mathbf{k}_\beta^* dc_\beta^* dc_\beta^{1*} d\mathbf{w}_\beta^* d\mathbf{w}_\beta^{1*} \\
&= \int \psi'_\beta f_\beta f_\beta^1 a_\beta^2 (\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{g}_\beta) d\mathbf{k}_\beta dc_\beta dc_\beta^1 d\mathbf{w}_\beta d\mathbf{w}_\beta^1, \tag{A4.7}
\end{aligned}$$

que é obtida quando levamos em conta as equações (2.2.24) e (2.2.25). Para este caso, o Jacobiano da transformação entre as velocidades também é unitário:

$$dc_\beta dc_\beta^1 d\mathbf{w}_\beta d\mathbf{w}_\beta^1 = dc_\beta^* dc_\beta^{1*} d\mathbf{w}_\beta^* d\mathbf{w}_\beta^{1*}. \tag{A4.8}$$

A segunda igualdade em (A4.7) é o resultado de uma renomeação dos símbolos: denotamos as velocidades iniciais $(\mathbf{c}_\beta^*, \mathbf{c}_\beta^{1*}, \mathbf{w}_\beta^*, \mathbf{w}_\beta^{1*})$, vetor de colisão \mathbf{k}_β^* e velocidades finais $(\mathbf{c}_\beta, \mathbf{c}_\beta^1, \mathbf{w}_\beta, \mathbf{w}_\beta^1)$ por $(\mathbf{c}_\beta, \mathbf{c}_\beta^1, \mathbf{w}_\beta, \mathbf{w}_\beta^1)$, \mathbf{k}_β e $(\mathbf{c}'_\beta, \mathbf{c}'_\beta^1, \mathbf{w}'_\beta, \mathbf{w}'_\beta^1)$, respectivamente.

Com base em (A4.7) é possível escrever outra identidade:

$$\begin{aligned}
& \int \psi_\beta (f_\beta^* f_\beta^{1*} - f_\beta f_\beta^1) dc_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_\beta = \int (\psi'_\beta - \psi_\beta) f_\beta f_\beta^1 dc_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_\beta \\
&= \frac{1}{2} \int (\psi'_\beta + \psi'_\beta - \psi_\beta - \psi_\beta) f_\beta f_\beta^1 dc_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_\beta. \tag{A4.9}
\end{aligned}$$

Na segunda igualdade apenas invertemos o papel das moléculas que colidem: trocamos $(\mathbf{c}'_\beta, \mathbf{c}'_\beta^1, \mathbf{w}'_\beta, \mathbf{w}'_\beta^1)$ por $(\mathbf{c}'_\beta, \mathbf{c}_\beta, \mathbf{w}'_\beta, \mathbf{w}_\beta)$.

Através da identidade (A4.9) e da relação (2.4.5) podemos reformular o lado direito da equação (A4.3):

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} (\rho_\beta s_\beta) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\phi_i^\beta + \rho_\beta s_\beta v_i^\beta) = -k \int \left[\frac{\partial f_\beta}{\partial t} + c_i^\beta \frac{\partial f_\beta}{\partial x_i} + F_i^\beta \frac{\partial f_\beta}{\partial c_i^\beta} \right] dc_\beta d\mathbf{w}_\beta \\
& - \frac{k}{2} \int \ln \frac{f'_\beta f_\beta^{1'}}{f_\beta f_\beta^1} f_\beta f_\beta^1 dc_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_\beta + \frac{k}{2} \int \ln \frac{f'_\beta}{f_\beta} (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) dc_\beta d\mathbf{w}_\beta d\Gamma_{\beta\alpha}. \tag{A4.10}
\end{aligned}$$

Se tomarmos $\psi_\alpha = 1$ e $\psi_\beta = 1$ na equação de transporte é fácil provar que os termos abaixo se anulam:

$$\int \left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} \right) dc_\alpha = 0, \quad \int \left(\frac{\partial f_\beta}{\partial t} + c_i^\beta \frac{\partial f_\beta}{\partial x_i} + F_i^\beta \frac{\partial f_\beta}{\partial c_i^\beta} \right) dc_\beta d\mathbf{w}_\beta = 0. \tag{A4.11}$$

Também é simples mostrar, com base nos argumentos descritos na obtenção da equação (A4.9), que a seguinte relação é verdadeira:

$$\int f_{\beta} f_{\beta}^1 \left(\frac{f'_{\beta} f'_{\beta}}{f_{\beta} f_{\beta}^1} - 1 \right) a_{\beta}^2 (\mathbf{k}_{\beta} \cdot \mathbf{g}_{\beta}) d\mathbf{k}_{\beta} dc_{\beta} dc_{\beta}^1 d\mathbf{w}_{\beta} d\mathbf{w}_{\beta}^1 = 0. \quad (\text{A4.12})$$

Se somarmos as equações (A4.6) e (A4.10), e ainda usarmos a relação (A4.12), obteremos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{\beta}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\phi_i + \rho_{\beta} v_i) &= \frac{k}{4} \int \ln \frac{f'_{\alpha} f'_{\alpha}}{f_{\alpha} f_{\alpha}^1} (f_{\alpha}^1 f'_{\alpha} - f_{\alpha} f_{\alpha}^1) dc_{\alpha} d\Gamma_{\alpha} \\ &+ \frac{k}{2} \int \ln \frac{f'_{\alpha} f'_{\beta}}{f_{\alpha} f_{\beta}} (f'_{\alpha} f'_{\beta} - f_{\alpha} f_{\beta}) dc_{\alpha} d\Gamma_{\alpha\beta} \\ &- \frac{k}{2} \int \left\{ \ln \frac{f'_{\beta} f'_{\beta}}{f_{\beta} f_{\beta}^1} - \left(\frac{f'_{\beta} f'_{\beta}}{f_{\beta} f_{\beta}^1} - 1 \right) \right\} f_{\beta} f_{\beta}^1 dc_{\beta} d\mathbf{w}_{\beta} d\Gamma_{\beta} = \sigma, \end{aligned} \quad (\text{A4.13})$$

onde levamos em consideração a equação (A4.11), e introduzimos algumas definições:

$$\rho_{\beta} = \rho_{\alpha} s_{\alpha} + \rho_{\beta} s_{\beta}, \quad \phi_i = \phi_i^{\alpha} + \phi_i^{\beta} + \rho_{\alpha} s_{\alpha} u_i^{\alpha} + \rho_{\beta} s_{\beta} u_i^{\beta}. \quad (\text{A4.14})$$

É interessante notar que σ (equação (A4.13)) será sempre positivo ou igual a zero, nunca poderá decrescer. Esta análise se baseia no fato de que para todo $x > 0$ e $y > 0$ é válido afirmar que:

$$\ln x - (x - 1) \leq 0, \quad \ln \frac{x}{y} (x - y) \geq 0. \quad (\text{A4.15})$$

Portanto, podemos reescrever a equação (A4.13) da seguinte maneira:

$$\frac{\partial \rho_{\beta}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\phi_i + \rho_{\beta} v_i) \geq 0. \quad (\text{A4.16})$$

Esta equação pode ser reconhecida como o *balanço da densidade de entropia da mistura* se fizermos as seguintes identificações:

$\rho_{\alpha} s_{\alpha}$	densidade de entropia específica do gás monoatômico,
$\rho_{\beta} s_{\beta}$	densidade de entropia específica do gás poliatômico,
ρ_{β}	densidade de entropia da mistura,
ϕ_i^{α}	fluxo de entropia do gás monoatômico,
ϕ_i^{β}	fluxo de entropia do gás poliatômico,
ϕ_i	fluxo de entropia da mistura.

A relação (A4.17) vem demonstrar que a produção de entropia da mistura é positiva ou zero, sempre.

Vamos explorar a desigualdade entrópica através da determinação da produção de entropia da mistura σ :

$$\rho \frac{ds}{dt} + \frac{\partial \phi_i}{\partial x_i} = \sigma \geq 0. \quad (\text{A4.17})$$

Com base em (A4.14) é possível calcular a variação temporal da entropia:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\rho_\alpha}{\rho} \frac{ds_\alpha}{dt} + \frac{\rho_\beta}{\rho} \frac{ds_\beta}{dt} + \frac{s_\alpha}{\rho} \frac{d\rho_\alpha}{dt} + \frac{s_\beta}{\rho} \frac{d\rho_\beta}{dt} - \frac{1}{\rho^2} (\rho_\alpha s_\alpha + \rho_\beta s_\beta) \frac{d\rho}{dt}. \quad (\text{A4.18})$$

As densidades de entropia parciais são obtidas quando substituímos as funções de distribuição f_α e f_β nas equações (A4.4) e procedemos à integração. O resultado final é:

$$\rho_\alpha s_\alpha = -\frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} k \left\{ -\frac{3}{2} + \ln \left[\frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} \left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}, \quad \rho_\beta s_\beta = -\frac{\rho_\beta}{m_\beta} k \left\{ -3 + \ln \left[\frac{\rho_\beta}{m_\beta} \left(\frac{m_\beta I_\beta}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}. \quad (\text{A4.19})$$

A partir destas expressões podemos determinar as derivadas temporais das entropias parciais:

$$\frac{ds_\alpha}{dt} = -\frac{k}{m_\alpha} \left(\frac{1}{\rho_\alpha} \frac{d\rho_\alpha}{dt} - \frac{3}{2T} \frac{dT}{dt} \right), \quad \frac{ds_\beta}{dt} = -\frac{k}{m_\beta} \left(\frac{1}{\rho_\beta} \frac{d\rho_\beta}{dt} - \frac{3}{T} \frac{dT}{dt} \right). \quad (\text{A4.20})$$

Outra maneira de expressar estas relações é obtida quando usamos as equações (3.1.47) e (3.1.48), as quais caracterizam a energia interna específica do constituinte monoatômico e poliatômico, para eliminar a derivada temporal da temperatura:

$$\frac{ds_\alpha}{dt} = -\frac{k}{m_\alpha} \left(\frac{1}{\rho_\alpha} \frac{d\rho_\alpha}{dt} - \frac{m_\alpha}{k} \frac{1}{T} \frac{d\epsilon_\alpha}{dt} \right), \quad \frac{ds_\beta}{dt} = -\frac{k}{m_\beta} \left(\frac{1}{\rho_\beta} \frac{d\rho_\beta}{dt} - \frac{m_\beta}{k} \frac{1}{T} \frac{d\epsilon_\beta}{dt} \right). \quad (\text{A4.21})$$

Assim, após as substituições das equações anteriores na equação (A4.18) e alguns arranjos, a derivada temporal da entropia da mistura pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \left\{ \frac{d\epsilon}{dt} - \frac{p^E}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} - \left[\left(\frac{5}{2} \frac{p_\alpha^E}{\rho_\alpha} - 4 \frac{p_\beta^E}{\rho_\beta} \right) - (s_\alpha - s_\beta) T \right] \frac{dc_\alpha}{dt} \right\}, \quad (\text{A4.22})$$

onde fizemos uso das equações (3.2.4) e (3.2.6). O próximo passo é eliminar as derivadas temporais da energia, densidade e concentração através das respectivas equações de balanço (3.2.10), (3.2.7) e (3.2.13):

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \left\{ (F_i^\alpha - F_i^\beta) \rho_\alpha u_i^\alpha - \frac{\partial q_i}{\partial x_i} - (p_{(ij)} + \varpi_\beta \delta_{ij}) \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_j)} \right\}$$

$$+ \left[\left(\frac{5 p_\alpha^E}{2 \rho_\alpha} - 4 \frac{p_\beta^E}{\rho_\beta} \right) - (s_\alpha - s_\beta) T \right] \frac{\partial \rho_\alpha u_i^\alpha}{\partial x_i} \}. \quad (A4.23)$$

O fluxo de entropia da mistura ϕ_i foi definido na equação (A4.14), e para determiná-lo torna-se necessário o conhecimento prévio de ϕ_i^α e ϕ_i^β . Os fluxos de entropia parciais são obtidos quando substituimos as funções de distribuição f_α e f_β nas equações (A4.5) e integramos nas respectivas velocidades. O resultado destas operações nos fornecem:

$$\phi_i^\alpha = \frac{1}{T} q_i^\alpha, \quad \phi_i^\beta = \frac{1}{T} (q_i^\beta + h_i^\beta). \quad (A4.24)$$

Através destas relações é possível expressar o fluxo de entropia da mistura em função dos fluxos de entropia parciais:

$$\phi_i = \frac{1}{T} (q_i^\alpha + q_i^\beta + h_i^\beta) + \rho_\alpha s_\alpha u_i^\alpha + \rho_\beta s_\beta u_i^\beta, \quad (A4.25)$$

ou ainda, em função do fluxo de calor da mistura, definido em (3.2.12):

$$\phi_i = \frac{1}{T} q_i - \frac{1}{T} \rho_\alpha u_i^\alpha \left[\left(\frac{5 p_\alpha^E}{2 \rho_\alpha} - 4 \frac{p_\beta^E}{\rho_\beta} \right) - (s_\alpha - s_\beta) T \right]. \quad (A4.26)$$

Se agora determinarmos o divergente do fluxo de entropia e somarmos à derivada temporal da entropia (equação (A4.23)), obteremos a produção de entropia da mistura:

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} + \frac{\partial \phi_i}{\partial x_i} &= \frac{1}{T} \left\{ (F_i^\alpha - F_i^\beta) \rho_\alpha u_i^\alpha - \frac{1}{T} q_i \frac{\partial T}{\partial x_i} - (p_{(ij)} + \varpi_\beta \delta_{ij}) \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_j)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\frac{5 p_\alpha^E}{2 \rho_\alpha} - 4 \frac{p_\beta^E}{\rho_\beta} \right) - (s_\alpha - s_\beta) T \right] \rho_\alpha u_i^\alpha \right\} = \sigma. \end{aligned} \quad (A4.27)$$

Após a substituição de s_α e s_β definidos em (A4.19) e da inclusão da força generalizada de difusão (equação (3.2.17)), é possível escrever σ da seguinte maneira:

$$\sigma = -\frac{\rho}{\rho_\beta} \frac{p^E}{T} u_i^\alpha d_i^\alpha - \frac{q_i^*}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{1}{T} (p_{(ij)} + \varpi_\beta \delta_{ij}) \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_j)}, \quad (A4.28)$$

onde:

$$q_i^* = q_i - \left(\frac{5 p_\alpha^E}{2 \rho_\alpha} - 4 \frac{p_\beta^E}{\rho_\beta} \right) \rho_\alpha u_i^\alpha. \quad (A4.29)$$

De acordo com a teoria desenvolvida neste trabalho, vamos considerar as seguintes relações constitutivas lineares entre os fluxos e as forças:

$$p_{(ij)} = -2\mu \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_j)}, \quad \varpi_\beta = -\eta \frac{\partial v_r}{\partial x_r}, \quad (A4.30)$$

$$u_i^\alpha = -\frac{\rho_\beta}{\rho} \frac{n^2}{n_\alpha n_\beta} \left(D_{12} d_i^\alpha + D_T \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} \right), \quad q_i^* = -\lambda^* \frac{\partial T}{\partial x_i} - D^* d_i^\alpha. \quad (\text{A4.31})$$

Segue da equação (A4.31a) que:

$$d_i^\alpha = -\frac{1}{D_{12}} \left(\frac{\rho}{\rho_\beta} \frac{n_\alpha n_\beta}{n^2} u_i^\alpha + \frac{D_T}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right). \quad (\text{A4.32})$$

Se substituirmos as relações (A4.30), (A4.31b) e (A4.32) na equação (A4.28) que define a produção de entropia da mistura, obteremos uma desigualdade, conforme (A4.17):

$$\begin{aligned} & \frac{n_\alpha n_\beta}{n^2} \left(\frac{\rho}{\rho_\beta} \right)^2 \frac{p^E}{T} \frac{1}{D_{12}} (u_i^\alpha)^2 + \frac{\lambda}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \right)^2 + \frac{2\mu}{T} \left(\frac{\partial v_{(i}}{\partial x_j)} \right)^2 + \frac{\eta}{T} \left(\frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right)^2 \\ & + \frac{p^E}{T^2} \frac{\rho}{\rho_\beta} \frac{1}{D_{12}} \left(D_T + \frac{n_\alpha n_\beta}{p^E n^2} D^* \right) u_i^\alpha \frac{\partial T}{\partial x_i} \geq 0, \end{aligned} \quad (\text{A4.33})$$

onde:

$$\lambda = \lambda^* - \frac{1}{T} \frac{D^* D_T}{D_{12}}. \quad (\text{A4.34})$$

Desta desigualdade conclui-se que os coeficientes de viscosidade cisalhante μ , viscosidade volumétrica η , difusão D_{12} e condutividade térmica da mistura λ são todos positivos. Por outro lado, não podemos obter nenhuma informação a respeito dos coeficientes de termo-difusão D_T e difusão-térmica D^* .

BIBLIOGRAFIA

- [1] Chapman, S. and T. G. Cowling, "The Mathematical Theory of Non Uniform Gases"; Cambridge University Press, Cambridge, (1952).
- [2] Grad, H., "On the Kinetic Theory of Rarefied Gases"; Commun. Pure Appl. Math., **2**, 331-407, (1949).
- [3] Pidduck, F. B., "The Kinetic Theory of a Special Type of Rigid Molecule"; Proc. Roy. Soc., **A101**, 101, (1922).
- [4] Rodbard, M. G. and G. M. Kremer, "Kinetic theory for mixtures of polyatomic gases of rough spherical molecules"; Phys. Fluids A, **2**, 7, 1269-1280, (1990).
- [5] Ikenberry, E. and C. A. Truesdel, "On the Pressures and the Flux of Energy in a Gas According to Maxwell's Kinetic Theory I"; J. Rational Mech. Anal., **5**, 1-54, (1956).
- [6] Lax, E., "Taschenbuch für Chemiker und Physiker"; Springer Verlag, vol. 1, Berlin, (1967).
- [7] Kestin, J., K. Knierim, E. A. Mason, B. Najafi, S. T. Ro and M. Waldman, "Equilibrium and Transport Properties of the Noble Gases and Their Mixtures at Low Density"; J. Phys. Chem. Ref. Data, **13**, 1, 229-303, (1984).
- [8] Boushehri, A., J. Bzowski, J. Kestin and E. A. Mason, "Equilibrium and Transport Properties of Eleven Polyatomic Gases at Low Density"; J. Phys. Chem. Ref. Data, **16**, 3, 445-466, (1987).
- [9] Itterbeek, A. van, "Bestimmung der inneren Reibung von schwerem und leichtem Methan zwischen 322 K und 90 K"; Physica, **7**, 831, (1940).
- [10] Kestin, J. and S. T. Ro, "Transport Properties of Nine Binary and Two Ternary Mixtures of Gases at Low Density"; Ber. Bunsenges. physik. Chem., **80**, 7, 619-624, (1976).
- [11] Kestin, J., H. E. Khalifa, S. T. Ro and W. A. Wakeham, "The Viscosity and Diffusion Coefficients of Eighteen Binary Gaseous Systems"; Physica, **88A**, 242-260, (1977).
- [12] Kestin, J., H. E. Khalifa and W. A. Wakeham, "The viscosity of gaseous mixtures containing krypton"; J. Chem. Phys., **67**, 9, 4254-4259, (1977).
- [13] Fleeter, R., J. Kestin, R. Paul and W. A. Wakeham, "The Thermal Conductivity of Binary Mixtures of Helium and Methane at 27.5°C and Pressures up to 13 MPa"; Ber. Bunsenges. physik. Chem., **85**, 215-220, (1981).
- [14] Fleeter, R., J. Kestin, Y. Nagasaka, I. R. Shankland and W. A. Wakeham, "The Thermal Conductivity of Mixtures of Methane with Argon and Neon"; Physica, **111A**, 404-422, (1982).

- [15] Sommerfeld, A., "Thermodynamik und Statistik"; Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/M, (1977).
- [16] Herzfeld, F. K. and T. A. Litovitz, "Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves"; Academic Press, New York, (1959).
- [17] Kolodner, I., "On the Application of the Boltzmann Equations to the Theory of Gas Mixtures"; Dissertation, New York University, (1950).
- [18] Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss and R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids"; Wiley, New York, (1954).