

GISELLE MUNHOZ ALVES

**REAÇÕES QUÍMICAS EM SISTEMAS GASOSOS
UM ESTUDO SOBRE OS FENÔMENOS DE TRANSPORTE**

Tese apresentada ao Departamento de Física
da Universidade Federal do Paraná como parte
dos requisitos necessários à obtenção do título
de Doutora em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Medeiros Kremer

**CURITIBA
2003**

FICHA CATALOGRÁFICA

Alves, Giselle Munhoz

Reações químicas em sistemas gasosos: um estudo sobre os fenômenos de transporte / Giselle Munhoz Alves. - Curitiba, 2003. xiii, 148 f. : il.; grafs., tabs.

Orientador: Gilberto Medeiros Kremer

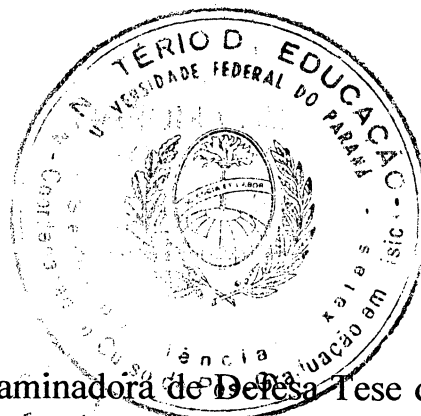
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas.

1. Teoria cinética dos gases. 2. Teoria do transporte. I. Kremer, Gilberto Medeiros. II. Título.

CDD 20 533.7

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

PARECER



Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa Tese de Doutorado da estudante **Giselle Munhoz Alves** são de parecer favorável e consideram aprovada a redação final da Defesa de Tese cujo título é **Reações Químicas em Sistemas Gasosos – Um Estudo sobre os Fenômenos de Transporte**.

Curitiba, 27 de março de 2003.

Prof. GILBERTO MEDEIROS KREMER
(Orientador/Presidente) (UFPR)

Prof. TÂNIA TOMÉ
(USP)

Prof. LUIZ ROBERTO EVANGELISTA
(UEM)

Prof. SÉRGIO ROBERTO LOPES
(UFPR)

Prof. WILSON MARQUES JR.
(UFPR)

G. Kremer
L. L. Tomé
Luiz R. Evangelista
Sérgio R. Lopes
Wilson Marques Jr.

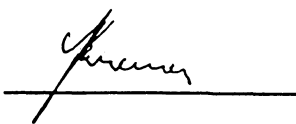
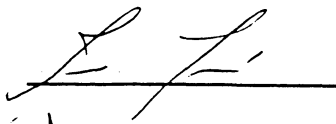
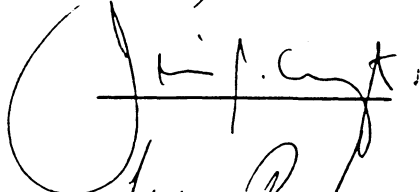
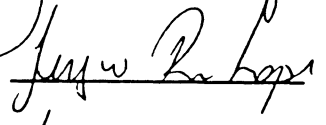
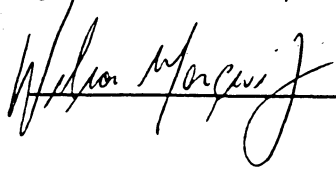
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

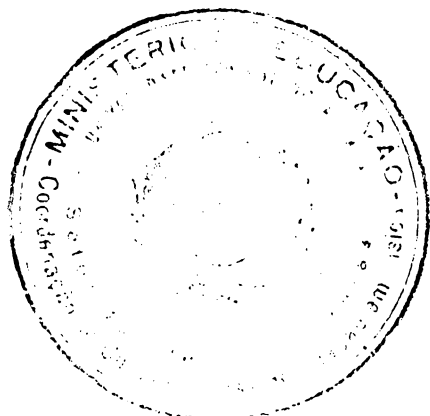
GISELLE MUNHOZ ALVES

TÍTULO: “ Reações Químicas em Sistemas Gasosos – Um Estudo sobre os Fenômenos de Transporte.”

Em sessão pública iniciada às quatorze horas, nesta data, após um Seminário sob o título acima, e poster arguição por esta banca examinadora, esta decidiu atribuir ao candidato o conceito global A

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. GILBERTO MEDEIROS KREMER (Orientador/Presidente) (UFPR)		<u>A</u>
Profa. TÂNIA TOMÉ (USP)		<u>A</u>
Prof. LUIZ ROBERTO EVANGELISTA (UEM)		<u>A</u>
Prof. SÉRGIO ROBERTO LOPES (UFPR)		<u>A</u>
Prof. WILSON MARQUES JÚNIOR (UFPR)		<u>A</u>

Curitiba, 27 de Março de 2003.



Agradecimentos

Gostaria de manifestar inicialmente meus sinceros agradecimentos ao Professor Dr. Gilberto Medeiros Kremer pela oportunidade de doutoramento no Grupo de Termodinâmica Fenomenológica e Estatística da UFPR. Ao longo do tempo durante o qual integrei o grupo, aprendi a admirar o trabalho do Professor Kremer como uma referência e ao mesmo tempo uma inspiração.

Aos colegas e amigos que tive a oportunidade de encontrar no Departamento de Física, na Pós-Graduação e no Grupo de Termodinâmica Fenomenológica e Estatística da UFPR pelo apoio e incentivo.

Ao Conselho Nacional de Pesquisas Científicas pelo auxílio financeiro.

Finalmente, gostaria também de registrar meu reconhecimento e gratidão à amiga e Professora Dra. Suzana Reinecke, que infelizmente nos deixou tão prematuramente e assim não pôde acompanhar o desenvolvimento desta pesquisa, da qual teve uma participação decisiva nos momentos iniciais. Graças também à Suzana, uma incentivadora incansável – entre tantas outras coisas – da utilização das linguagens de computação algébrica, a parte mais exaustiva de cálculo foi realizada com o auxílio valioso do Maple.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo apresentar um estudo sobre o efeito que as reações químicas provocam nos fenômenos de transporte – tais como massa, momento linear e energia – em gases ideais. Para realizar este estudo foram consideradas duas situações distintas, que podem ocorrer em sistemas compostos por misturas binárias. A mais simples delas consiste em caracterizar as reações químicas como sendo processos rápidos, ou seja, processos cuja frequência das interações que resultam em reações químicas possui a mesma ordem que a frequência das interações elásticas entre os constituintes do sistema. O outro caso considerado, denominado de processo lento, ocorre quando a frequência reativa é muito menor que a elástica. A diferença que esta classificação impõe está no modo pelo qual a equação de Boltzmann é estabelecida.

Sob o ponto de vista dos processos rápidos, foi estudada uma mistura binária que se encontrava na última etapa das reações, ou seja, muito próxima do estado de equilíbrio químico. A partir da segunda aproximação da função de distribuição foi possível determinar a influência das reações sobre os coeficientes de transporte da mistura.

Em relação aos processos lentos, foram analisadas três situações que envolvem misturas binárias. Inicialmente considerou-se que a mistura possuía um dos componentes em excesso em relação ao outro, situação que pode ser interpretada justamente como a fase inicial dos processos reativos. Sob esta circunstância, o sistema deixa de ser caracterizado como uma mistura e passa a ser tratado como um gás único, que está completamente afastado do equilíbrio químico. O outro caso analisado foi o da mistura binária irreversível, na qual só havia uma direção possível para as reações acontecerem. E finalmente, foi investigado também o caso geral, caracterizado pela mistura binária reversível. Em comum nestas três situações está a necessidade de conhecer a terceira aproximação da função de distribuição, denominada de aproximação de Burnett, para obter informações a respeito da interação entre os fenômenos de transporte e as reações.

Abstract

The aim of this work is to present a study on the effect that the chemical reactions cause in the usual transport phenomena – such as mass, linear momentum and energy – in ideal gases. In order to carry out this study two distinct situations were considered, which can happen in systems composed by binary mixtures. The simplest of them consists of characterizing the chemical reactions as being fast processes, i.e., processes whose frequency of the interactions that result in reactions is of the same order that the elastic interactions between the constituents of the system. The other case, the slow processes, occurs when the reactive frequency is much smaller than the elastic ones. The difference that results of this classification is the way to establish the Boltzmann equation.

Under the point of view of the fast processes, a binary mixture in the last stage of the reactions is analyzed, that means the system is very close of the state of chemical equilibrium. In this case, starting from the second approximation of the distribution function it was possible to determine the influence of the reactions on the transport coefficients of the mixture.

In relation to the slow processes, three reactions were analyzed. Initially the situation in which the binary mixture possesses one of the components in excess in relation to the another was considered. This case may be understood as the initial stage of the reaction. Under this circumstance, the system composed by a simple gas and not by a mixture is considered completely far away from the chemical equilibrium. The other analyzed case was the irreversible binary mixture, in which there was only a possible direction for the reactions. And finally, the general case was also investigated, which is characterized by the reversible binary mixture. These three situations have in common the necessity to know the third approximation of the distribution function, called Burnett approximation, in order to obtain information related to the interaction between the transport phenomena and the chemical reactions.

Conteúdo

Agradecimentos	i
Abstract	ii
Resumo	iii
Conteúdo	iv
Lista de Figuras	vi
Lista de Símbolos	xii
1 Introdução	1
1.1 Histórico	2
1.2 Objetivos	7
1.3 Organização da Dissertação	9
2 Cinética Química	10
2.1 Reações Químicas	10
2.2 Afinidade	11
2.3 Potencial Químico	13
2.4 Equilíbrio Químico	15
2.5 Taxas de Reação	15
2.6 Energia de Ativação e Calor de Reação	16
3 Fundamentos da Teoria Cinética	19
3.1 Introdução	19
3.2 Seção de Choque	20
3.3 Leis de Conservação	21
3.4 Reversibilidade Microscópica	23
3.5 Equação de Boltzmann	24
3.6 Equações de Balanço	26
3.7 Método de Chapman-Enskog	29
3.7.1 Processos Lentos	31
3.7.2 Processos Rápidos	39

4	Processos Próximos ao Estado de Equilíbrio Químico	41
4.1	Reações Rápidas	41
4.2	O Termo Reativo	42
4.3	Termos de Produção	43
4.4	A Solução de Primeira Ordem	45
4.5	Coefficientes de Transporte	47
4.6	Relações de Reciprocidade de Onsager	51
4.7	Resultados e Conclusões	53
5	Processos Afastados do Estado de Equilíbrio Químico – I	58
5.1	Reações Lentas – Estado Inicial	58
5.2	Um constituinte	59
5.3	O Termo Reativo	60
5.4	A Solução de Primeira Ordem	62
5.5	A Solução de Segunda Ordem – Burnett	65
5.6	Coefficientes de Transporte	68
5.7	Resultados e Conclusões	72
6	Processos Afastados do Estado de Equilíbrio Químico – II	79
6.1	Reações Reversíveis e Irreversíveis	79
6.2	O Termo Reativo	80
6.3	Termos de Produção	83
6.4	A Solução de Primeira Ordem	84
6.5	A Solução de Segunda Ordem	87
6.6	Coefficientes de Transporte	91
6.7	Resultados e Conclusões	96
7	Discussões e Conclusões	120
A	Integrais Elásticas e Reativas do Capítulo 4	130
B	Integrais Elásticas e Reativas do Capítulo 5	132
C	Integrais Elásticas e Reativas do Capítulo 6	135
	Bibliografia	143

Lista de Figuras

2.1	Diagrama de energia para a reação direta $A + B \rightarrow C + D$	18
2.2	Diagrama de energia para a reação reversa $C + D \rightarrow A + B$	18
3.1	Seção de choque elástica e reativa.	20
3.2	Geometria da colisão – o papel da orientação relativa dos reagentes.	21
4.1	Diagrama de μ^* , a viscosidade de cisalhamento, em função da energia de ativação adimensional para frações molares $x_A = 0,1; 0,3; 0,7$ e $0,9$ e fator estérico $s = 1$	53
4.2	Diagrama de λ^* , a condutividade térmica, em função da energia de ativação adimensional para frações molares $x_A = 0,1; 0,3; 0,7$ e $0,9$ e fator estérico $s = 1$	54
4.3	Diagrama de D_{12}^* , o coeficiente de difusão, em função da energia de ativação adimensional para frações molares $x_A = 0,1; 0,3; 0,7$ e $0,9$ e fator estérico $s = 1$	55
4.4	Diagrama de k_T^* , a razão de termo-difusão, em função da energia de ativação adimensional para frações molares $x_A = 0,1; 0,3; 0,7$ e $0,9$ e fator estérico $s = 1$	55
4.5	Diagrama de κ_d^* , o coeficiente da taxa de reação direta, em função da energia de ativação adimensional para frações molares $x_A = 0,1; 0,3; 0,7$ e $0,9$ e fator estérico $s = 1$	56
5.1	Diagrama de μ^* , obtido através do modelo de Ross e Mazur, em função da energia de ativação adimensional para vários fatores estéricos.	73
5.2	Diagrama de μ^* , obtido através do modelo de Prigogine e Xhrouet, em função da energia de ativação adimensional para vários fatores estéricos.	73
5.3	Diagrama de μ^* . A comparação é feita com os resultados obtidos nesse trabalho, através dos modelos de Ross e Mazur e Prigogine e Xhrouet, e aquele encontrado por Popielawski. Nos três resultados foi considerado $s = 1$	74
5.4	Diagrama de λ^* , obtido através do modelo de Ross e Mazur, em função da energia de ativação adimensional para vários fatores estéricos.	75
5.5	Diagrama de λ^* , obtido através do modelo de Prigogine e Xhrouet, em função da energia de ativação adimensional para vários fatores estéricos.	75
5.6	Diagrama de $h_1/a_1^{(1)}$ em função da energia de ativação adimensional.	76
5.7	Diagrama de $\kappa^{(1)*}$ em função da energia de ativação adimensional para vários fatores estéricos.	76

5.8	Diagrama de $\kappa^{(2)*}$, obtido através do modelo de Ross e Mazur, em função da energia de ativação adimensional para vários fatores estéricos.	77
5.9	Diagrama de $\kappa^{(2)*}$, obtido através do modelo de Prigogine e Xhrouet, em função da energia de ativação adimensional para vários fatores estéricos. . .	78
5.10	Diagrama de $-(\kappa^{(1)*} + \kappa^{(2)*})$ em função da energia de ativação adimensional para vários fatores estéricos, considerando o modelo de Ross e Mazur. . . .	78
6.1	Coeficiente de viscosidade μ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$. As frações molares variam de $x_A = 0$ até $x_A = 1,0$	98
6.2	Coeficiente de viscosidade μ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a viscosidade é nula.	99
6.3	Coeficiente de viscosidade μ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a viscosidade é nula. . . .	99
6.4	Coeficiente de viscosidade μ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$. As frações molares variam de $x_A = 0$ até $x_A = 1,0$	100
6.5	Coeficiente de viscosidade μ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a viscosidade é nula.	101
6.6	Coeficiente de viscosidade μ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a viscosidade é nula. . . .	101
6.7	Coeficiente de condutividade térmica λ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$. As frações molares variam de $x_A = 0$ até $x_A = 1,0$	102
6.8	Coeficiente de condutividade térmica λ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a condutividade é nula. . .	103

- 6.9 Coeficiente de condutividade térmica λ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a condutividade é nula. 103
- 6.10 Coeficiente de condutividade térmica λ_f^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$. As frações molares variam de $x_A = 0$ até $x_A = 1,0$ 104
- 6.11 Coeficiente de condutividade térmica λ_f^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a condutividade é nula. . . 105
- 6.12 Coeficiente de condutividade térmica λ_f^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a condutividade é nula. 105
- 6.13 Razão de termo-difusão $k_T^{(2)}$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$. As frações molares variam de $x_A = 0$ até $x_A = 0,9$ 106
- 6.14 Razão de termo-difusão $k_T^{(2)}$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a razão é nula. 107
- 6.15 Razão de termo-difusão $k_T^{(2)}$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a razão é nula. 107
- 6.16 Razão de termo-difusão $k_T^{(2)}$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$ 108
- 6.17 Razão de termo-difusão $k_T^{(2)}$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a razão é nula. 109
- 6.18 Razão de termo-difusão $k_T^{(2)}$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a razão é nula. 110

- 6.19 Coeficiente de difusão D_{12}^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$. As frações molares variam de $x_A = 0$ até $x_A = 1,0$ 111
- 6.20 Coeficiente de difusão D_{12}^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 0,9$. Para $x_A = 0$ a difusão é nula. 112
- 6.21 Coeficiente de difusão D_{12}^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 0,9$. Para $x_A = 0$ a difusão é nula. 112
- 6.22 Coeficiente de difusão D_{12f}^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$. As frações molares variam de $x_A = 0$ até $x_A = 1,0$ 113
- 6.23 Coeficiente de difusão D_{12f}^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 0,9$. Para $x_A = 0$ a difusão é nula. 114
- 6.24 Coeficiente de difusão D_{12f}^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 0,9$. Para $x_A = 0$ a difusão é nula. 114
- 6.25 Segunda aproximação para o coeficiente da taxa de reação $\kappa_d^{*(1)}$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$ 115
- 6.26 Segunda aproximação para o coeficiente da taxa de reação $\kappa_d^{*(1)}$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo, no gráfico à esquerda e o modelo de Napier e Shizgal no gráfico à direita – e fator estérico unitário. Para $x_A = 0$ o coeficiente é nulo. 116
- 6.27 Terceira aproximação para o coeficiente da taxa de reação $\kappa_d^{*(2)}$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$ 117
- 6.28 Terceira aproximação para o coeficiente da taxa de reação $\kappa_d^{\dagger(2)}$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$ 118

- 6.29 Terceira aproximação para o coeficiente da taxa de reação $\kappa_d^{*(2)}$ – à esquerda – e $\kappa_d^{\dagger(2)}$ – à direita – em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. Para $x_A = 0$ o coeficiente é nulo. . . 119
- 6.30 Terceira aproximação para o coeficiente da taxa de reação $\kappa_d^{*(2)}$ – à esquerda – e $\kappa_d^{\dagger(2)}$ – à direita – em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. Para $x_A = 0$ o coeficiente é nulo. 119
- 7.1 Comparação entre a aproximação de segunda ordem para a viscosidade obtida através das seguintes teorias: um gás único – linha contínua; uma mistura binária irreversível usando o termo alternativo – linha tracejada; uma mistura binária irreversível usando o termo proposto por Napier e Shizgal – linha pontilhada; e uma mistura binária reversível, considerando a energia de ativação reversa nula – linha formada por traços e pontos. À exceção da teoria de um gás único, nos outros casos foi considerado a situação na qual a fração molar do constituinte A é máxima, ou seja, $x_A = 1$, assim como a força química é máxima, $\mathcal{F}_q = 1$. Estas condições tornam possível considerar o coeficiente de viscosidade adimensional como sendo $\mu^* = (\mu'^{(2)} + \mu''^{(2)})/\mu^{(1)}$. O fator estérico é unitário nas quatro curvas. 122
- 7.2 Comparação entre a aproximação de segunda ordem para a condutividade obtida através das seguintes teorias: um gás único – linha contínua; uma mistura binária irreversível usando o termo alternativo – linha tracejada; uma mistura binária irreversível usando o termo proposto por Napier e Shizgal – linha pontilhada; e uma mistura binária reversível, considerando a energia de ativação reversa nula – linha caracterizada por traços e ponto. À exceção da teoria de um gás único, nos outros casos foi considerado $x_A = 1$ e ainda $\mathcal{F}_q = 1$, ou seja, ausência de produtos e força química máxima. Assim o coeficiente de condutividade adimensional pode ser expresso pela relação $\lambda^* = (\lambda'^{(2)} + \lambda''^{(2)})/\lambda^{(1)}$. O fator estérico é unitário nas quatro curvas. . . 123
- 7.3 Comparação entre a aproximação de primeira ordem para a taxa de reação obtida através das seguintes teorias: um gás único e uma mistura binária irreversível usando o termo alternativo – linha tracejada; uma mistura binária irreversível usando o termo proposto por Napier e Shizgal e uma mistura binária reversível, considerando a energia de ativação reversa nula – linha contínua. Para realizar esta comparação é necessário estabelecer a mesma condição para os casos reversível e irreversível: o sistema se encontra completamente afastado do equilíbrio, tal que não há produtos da reação no sistema, ou seja $x_B = 0$. O fator estérico é unitário nas quatro curvas. . . 124

- 7.4 Comparação entre a variação relativa da taxa de reação, relação (7.1), obtida através das seguintes teorias: um gás único – linha contínua, uma mistura binária irreversível usando o termo alternativo – linha tracejada; uma mistura binária irreversível usando o termo proposto por Napier e Shizgal, e uma mistura binária reversível, considerando a energia de ativação reversa nula – linha composta por traços e ponto. Para realizar esta comparação é necessário estabelecer a mesma condição para os casos reversível e irreversível: o sistema se encontra completamente afastado do equilíbrio, tal que não há produtos da reação no sistema, ou seja $x_B = 0$. O fator estérico é unitário nas quatro curvas. 125
- 7.5 Comparação entre o coeficiente da taxa de reação $\kappa_d^{*(1)}$ para a reação $A + A \rightleftharpoons B + B$ calculada com um termo na expansão de Sonine – representada pela linha tracejada – e com dois termos na expansão – linha contínua. A fração molar e a energia de ativação reversa possuem os seguintes valores: (a) $x_A \approx 0$ e $\varepsilon_r^* = 0$; (b) $x_A \approx 0$ e $\varepsilon_r^* = 5$; (c) $x_A \approx 0$ e $\varepsilon_r^* = 10$; (d) $x_A = 0,5$ e $\varepsilon_r^* = 0$; (e) $x_A = 0,5$ e $\varepsilon_r^* = 5$; (f) $x_A = 0,5$ e $\varepsilon_r^* = 10$; (g) $x_A = 1,0$ e $\varepsilon_r^* = 0$; (h) $x_A = 1,0$ e $\varepsilon_r^* = 5$; (i) $x_A = 1,0$ e $\varepsilon_r^* = 10$ 127

Lista de Símbolos

Símbolo	Definição
$\dot{a}$	derivada material de a
d_α	diâmetro molecular da espécie α
d_R	diâmetro reativo
f_α	função de distribuição da espécie α
$f_\alpha^{(0)}$	primeira aproximação da função de distribuição
$f_\alpha^{(1)}$	segunda aproximação da função de distribuição
$f_\alpha^{(2)}$	terceira aproximação da função de distribuição
h	constante de Planck
k	constante de Boltzmann
k_T	razão de termo-difusão
m	massa
n_α	densidade do número de partículas parcial
n	densidade do número de partículas total
p	pressão hidrostática
s	fator estérico
x_α	fração molar da espécie α
c_i^α	velocidade molecular da espécie α
d_i^α	força de difusão
p_{ij}^α	tensor pressão parcial
p_{ij}	tensor pressão total
$p_{\langle ij \rangle}$	deviante do tensor pressão
q_i^α	fluxo de calor parcial
q_i	fluxo de calor total
u_i^α	velocidade de difusão
v_i	velocidade do fluido
$\mathbf{g}_{\beta\alpha}$	velocidade relativa entre as espécies α e β
$\mathbf{G}_{\beta\alpha}$	velocidade do centro de massa entre as espécies α e β
$\mathbf{a}_n^{\alpha(r)}, \mathbf{b}_n^{\alpha(r)}, \mathbf{d}_n^{\alpha(r)}, \mathbf{e}_n^{\alpha(r)}, \mathbf{f}_n^{\alpha(r)}, \mathbf{h}_n^{\alpha(r)}$	coeficientes do desvio da função de distribuição

D_{12}	coeficiente de difusão
E	calor de reação
E^*	calor de reação adimensional, E/kT
$K(T)$	constante de equilíbrio
Kn_E	número de Knudsen relacionado às interações elásticas
Kn_R	número de Knudsen relacionado às interações reativas
T	temperatura
ϵ_α	energia de formação da espécie α
ϵ_d	energia de ativação direta
ϵ_d^*	energia de ativação direta adimensional, ϵ_d/kT
ϵ_r	energia de ativação reversa
ϵ_r^*	energia de ativação reversa adimensional, ϵ_r/kT
κ_d	coeficiente ou constante da taxa de reação direta
κ_r	coeficiente ou constante da taxa de reação reversa
λ	coeficiente de condutividade térmica
μ	coeficiente de viscosidade de cisalhamento
μ_α	potencial químico da espécie α
η	coeficiente de viscosidade volumétrica
ν_α	coeficiente estequiométrico da espécie α
ϖ	pressão dinâmica
ρ	densidade de massa
σ	seção de choque elástica
σ^*	seção de choque reativa
θ	parâmetro de expansão adimensional
ζ	extensão da reação
ϑ	coeficiente de condução de calor devido ao gradiente de pressão
$\Phi_\alpha^{(1)}$	perturbação de primeira ordem da função de distribuição da espécie α
$\Phi_\alpha^{(2)}$	perturbação de segunda ordem da função de distribuição da espécie α
$d\Omega$	elemento de ângulo sólido
ξ_i^α	velocidade peculiar da espécie α
$\mathcal{A}$	afinidade
$\mathcal{F}_q$	força química
$\mathcal{J}^\alpha$	taxa total de reação da espécie α
$\mathcal{J}_d^\alpha$	taxa de reação direta da espécie α
$\mathcal{J}_r^\alpha$	taxa de reação reversa da espécie α
$\mathcal{Q}_\alpha^R$	termo reativo da espécie α
$\mathcal{S}_n^{(r)}$	polinômio de Sonine de base n e ordem r
$\mathcal{C}_\alpha^2$	energia cinética adimensional, $m\xi_\alpha^2/2kT$

Capítulo 1

Introdução

Vários estudos de processos que envolvem a cinética de gases têm como peça fundamental a equação de Boltzmann. É bem conhecido o fato de que, em equilíbrio termodinâmico, a função de distribuição de velocidades que satisfaz a equação de Boltzmann é a função de Maxwell. Se o gás se afasta do estado uniforme, é possível constatar após algum tempo que o sistema se encaminha para um novo estado de equilíbrio. Essa tendência espontânea do sistema de evoluir em direção ao equilíbrio, e portanto à uniformidade, é consequência dos movimentos moleculares e colisões entre as moléculas, os quais caracterizam as propriedades físicas associadas aos fenômenos de transporte do sistema. Como exemplo, pode-se citar a difusão, que é o resultado do transporte de massa de uma região a outra como resultado de gradientes de densidade e pressão; a viscosidade é o transporte de momento resultante de gradientes de velocidade; e a condutividade térmica é o transporte de energia produzido por gradientes de temperatura existentes no sistema.

A determinação analítica ou numérica dos coeficientes de transporte de gases puros e misturas através de suas características moleculares é uma aplicação bem conhecida da teoria cinética de gases. Tradicionalmente utiliza-se o método de Chapman-Enskog [1, 2], descrito amplamente na literatura, para determinar os coeficientes de viscosidade, condutividade térmica, difusão entre outros. Neste método, a solução da equação de Boltzmann é obtida através de uma expansão da função de distribuição em um parâmetro de perturbação θ , tal que o inverso de θ fornece a frequência de colisões. Quando θ é muito pequeno, o sistema se comporta como um contínuo. Nesse caso, as colisões são muito frequentes, de tal forma que o estado de equilíbrio é atingido rapidamente por todo o sistema. Esse parâmetro de expansão está, de fato, relacionado a Kn , o número de Knudsen [3], definido como a razão adimensional entre o livre caminho médio e um comprimento característico para a variação das grandezas macroscópicas. O método de Chapman-Enskog é aplicável na região dominada pelas colisões, onde Kn tende a zero e o desvio da função de distribuição de velocidades em relação à função de Maxwell é relativamente pequeno. Por outro lado, se o gás é extremamente rarefeito, Kn tende a infinito e o livre caminho médio das partículas é muito grande comparado a uma escala de comprimento macroscópico característica. Nesta situação, a função de distribuição de velocidades difere consideravelmente de uma maxwelliana e o método de Chapman-Enskog não pode mais ser empregado.

Quando um sistema fora do equilíbrio é analisado, assume-se que ele se encontra em um

estado hidrodinâmico, de tal forma que os parâmetros locais que caracterizam o estado do sistema podem ser definidos. Isso quer dizer que o sistema está suficientemente próximo do equilíbrio no domínio linear, excetuando-se os processos reativos. Para resolver a equação de Boltzmann usando o método de Enskog, divide-se os termos contidos nessa equação em dois grupos: o primeiro grupo está relacionado aos fenômenos rápidos – do qual fazem parte os processos colisionais, que possuem um tempo de relaxação da mesma ordem de magnitude que o tempo de relaxação do momento linear. O outro grupo diz respeito aos processos lentos, que são caracterizados por tempos de relaxação da mesma ordem dos processos hidrodinâmicos. Deste grupo fazem parte as derivadas das variáveis de estado, que são grandezas macroscópicas, as quais podem ser expressas em termos de fluxos hidrodinâmicos por meio de equações de balanço. Os processos rápidos são responsáveis pelo estabelecimento do estado de equilíbrio do sistema, papel desempenhado pelas colisões moleculares, enquanto os lentos correspondem aos processos fora do equilíbrio, que perturbam a função de distribuição afastando-a do equilíbrio.

Em geral, escreve-se a equação de Boltzmann tendo os processos lentos no lado esquerdo e os rápidos do lado direito. O método de solução da equação de Boltzmann através da perturbação da função de distribuição é bem estabelecido na área de fenômenos de transporte em gases rarefeitos, mas só pode ser aplicado nos casos em que existe uma separação bem definida entre os processos. Os resultados obtidos da solução de Chapman-Enskog foram verificados experimentalmente e há também uma concordância muito boa entre o método e a termodinâmica linear dos processos irreversíveis. Um método análogo foi sugerido por Prigogine e Xhrouet [4] em 1949 para descrever os efeitos fora do equilíbrio em gases rarefeitos sujeitos a reações químicas, sendo utilizado nos anos seguintes por um grande número de autores. No caso reativo, contudo, a situação é um pouco diferente. A verificação experimental dos resultados obtidos através da solução perturbativa da equação de Boltzmann generalizada para sistemas gasosos reativos ainda é muito difícil, o que motivou o uso de técnicas de simulação [5]–[9] para um melhor entendimento da teoria.

1.1 Histórico

A idéia de tratar reações químicas como processos colisionais é tão antiga quanto o próprio método de estudar as reações em cinética química. Os efeitos que surgem em sistemas fora do equilíbrio químico estão sendo estudados do ponto de vista de uma teoria estatística e cinética desde o final dos anos 40, começando com os trabalhos de Kramers [10], Prigogine e Xhrouet [4] e Prigogine Mahieu [11]. Nos dois últimos trabalhos, os autores concluíram que as reações químicas perturbavam a distribuição de velocidades do gás, o que até então não era considerado, pois acreditava-se que as reações não chegavam a modificar apreciavelmente a função de distribuição. O principal objetivo dos estudos de Prigogine e co-autores foi justamente determinar a taxa de reação química fora do equilíbrio:

$$k = k^{(0)}(1 - \eta),$$

sendo η a correção da taxa de reação em equilíbrio, $k^{(0)}$.

No trabalho publicado em 1949, Prigogine e Xhrouet [4] determinaram pela primeira vez através da teoria cinética a função de distribuição fora do equilíbrio para um sistema

reativo. A única tentativa realizada anteriormente para calcular a função de distribuição de moléculas quimicamente reativas a partir de um modelo bem definido havia sido proposto por Kramers [10]. O problema com relação ao método de Kramers é que produzia apenas resultados qualitativos, que ilustravam a dependência da taxa de reação em relação ao fator de Arrhenius¹ $e^{-\epsilon/kT}$, para sistemas em equilíbrio térmico.

Inicialmente Prigogine e Xhrouet consideraram uma reação irreversível caracterizada pela relação $A + A \rightarrow B + C$, assumindo que os constituintes do sistema possuíam apenas energia de translação. Na reação, considerada na etapa inicial, apenas os encontros entre os constituintes A eram levados em conta, já que nesta etapa os reagentes estavam em excesso em relação aos produtos. As colisões podiam ser elásticas ou inelásticas, sendo que estas eram as responsáveis pela reação química. No modelo proposto por Prigogine, a probabilidade de uma colisão inelástica entre duas partículas A era definida por $\mathcal{P}$ e desta maneira a chance do encontro ser elástico era simplesmente $(1 - \mathcal{P})$. O fato mais importante nesse trabalho foi admitir na solução da equação de Boltzmann que a probabilidade de uma colisão inelástica era pequena e da mesma ordem do parâmetro de expansão θ de Enskog [1]. A consequência matemática dessa observação foi de considerar a integral reativa, a qual caracteriza as colisões inelásticas, de ordem inferior à integral das colisões elásticas. Para resolver a equação de Boltzmann, Prigogine e Xhrouet fizeram uma extensão do método de Chapman-Enskog e consideraram a segunda aproximação da função de distribuição, expandindo o desvio da função de distribuição em polinômios de Sonine. Consideraram ainda que nem os produtos e nem o calor de reação afetavam a função de distribuição de A . Com este modelo bastante simplificado, determinaram a taxa de reação química fora do equilíbrio para duas seções de choque, uma função do tipo degrau e outra que levava em conta a energia de ativação. Este último modelo fornecia um decréscimo muito pequeno na taxa de reação química.

Logo em seguida, Prigogine e Mahieu [11] estenderam o método anterior para analisar o problema envolvendo uma mistura de três constituintes: $A_0 + B \rightleftharpoons A_1 + B$, levando em conta neste caso, o calor de reação da mistura. Como resultado, obtiveram uma expressão final para a taxa que, além da energia de ativação, dependia também do próprio calor de reação, fornecendo valores distintos para cada tipo de reação, exotérmica ou endotérmica. A taxa de reação podia tanto aumentar como diminuir em função dos efeitos que surgem dos processos fora do equilíbrio, o que não foi verificado no trabalho anterior.

Posteriormente, Takayanagi [12] empregou o mesmo procedimento realizado por Prigogine e co-autores e determinou a função de distribuição para uma mistura quaternária de gases, na qual uma das moléculas era muito leve em relação às demais. Esse trabalho mostrou que a molécula leve ao participar de uma reação pode ter sua função distribuição momento fortemente perturbada, o que implica uma taxa de reação química significativamente alterada. A análise realizada por Takayanagi com espécies químicas de massas distintas, contribuiu para estudos posteriores de um gás de Lorentz² [7, 8, 13].

Era um fato conhecido que a magnitude da perturbação da função de distribuição em consequência das reações químicas dependia dos detalhes do modelo de interação molecular.

¹A fórmula de Arrhenius é apresentada na seção 2.6 - Energia de Ativação e Calor de Reação.

²Uma mistura binária pode ser considerada um gás de Lorentz se a massa molecular de um constituinte é muito grande comparada com a massa molecular do outro constituinte [1].

Isto motivou Present [14] em 1951 a realizar uma análise de qual seção de choque reativa fornecia resultados mais compatíveis com a realidade. Concluiu que para haver a formação do complexo ativado, as moléculas ao se chocarem deveriam estar a uma distância menor que a própria distância entre seus centros. Este fato conduziu a uma seção de choque do tipo “linha-de-centro”:

$$\sigma^* = \begin{cases} 0 & g^* < \varepsilon^*, \\ \pi d^2 \left[1 - \frac{\varepsilon^*}{g^*}\right] & g^* > \varepsilon^*, \end{cases}$$

sendo $g^* = \mu v^2/2$ a energia de translação do movimento relativo, ε^* a energia de ativação da reação, μ e d a massa reduzida e o diâmetro das moléculas que colidem, respectivamente. É um modelo no qual somente a energia relativa inicial, ao longo da linha que liga os centros das espécies que reagem, pode contribuir para que a molécula reagente consiga ultrapassar a barreira de energia de ativação. O mais importante no trabalho de Present é que a seção de choque proposta por ele conduz exatamente ao resultado obtido por Arrhenius para a taxa de reação em equilíbrio.

O primeiro trabalho a mostrar que as descrições obtidas através da teoria cinética empregando a aproximação de segunda ordem da função de distribuição e da termodinâmica dos processos irreversíveis concordavam entre si, mesmo considerando sistemas com reações químicas com mais de um constituinte, foi realizado por Reik [15] em 1957. A condição para que as duas soluções coincidissem era que a função de distribuição fosse do tipo de Enskog, ou seja, uma função de distribuição que pudesse ser expandida em série.

Nos trabalhos anteriores foram consideradas apenas expansões de primeira ordem da equação de Boltzmann para os sistemas reativos. Ross e Mazur [16] em 1960 providenciaram aproximações formais para o estudo de tais efeitos fora do equilíbrio. Analisaram a solução perturbada da equação de Boltzmann para reações químicas bimoleculares em gases com e sem graus de liberdade internos, e mostraram que a validade da expressão fenomenológica usual para a taxa, denominada de lei de ação de massas³, era mais restritiva que a validade das leis de Fick, Fourier ou ainda a de Navier-Stokes, as quais apresentam uma relação linear entre forças termodinâmicas e fluxos. As perturbações de ordens superiores introduzem a afinidade⁴ no coeficiente da taxa de reação química.

A influência da composição e da afinidade na taxa de reação foi investigado por Pyun e Ross [18]. Estes autores estudaram inicialmente misturas quaternárias de gases de esferas rígidas e mais tarde misturas binárias de gases cujas moléculas poderiam estar em dois estados internos. Analisando como variava a taxa de reação direta e reversa, verificaram que para a teoria desenvolvida para quatro constituintes recair na teoria de dois constituintes não era necessário somente tomar o limite da densidade dos produtos como zero. Também era preciso considerar a seção de choque reativa reversa nula.

Em 1969 Shizgal [19] e Karplus [20]–[22] calcularam a correção para a taxa de reação de sistemas gasosos, que interagem conforme $A + A \rightarrow$ produtos, usando a solução de segunda ordem da equação de Boltzmann. O método de solução usado foi o de Chapman-Enskog, sendo que a expansão da função de distribuição foi realizada em termos de polinômios

³A razão entre a taxa de reação direta e reversa é função apenas da temperatura [17].

⁴Diferença entre os potenciais químicos fora do equilíbrio dos reagentes e produtos de uma reação química.

de Sonine. Shizgal e Karplus realizaram o primeiro trabalho investigativo a respeito da convergência destes polinômios⁵. No ano seguinte, calcularam a taxa de reação química para sistemas isotérmicos compostos por quatro constituintes que reagiam conforme a equação [22]: $A + B \rightleftharpoons C + D$. Estes autores usaram a mesma metodologia descrita anteriormente e aplicaram os resultados às reações: $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ e $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$. A partir do caso geral para quatro constituintes, obtiveram um resultado válido para reações no estado inicial, quando a afinidade do sistema é muito grande e os produtos da reação podem ser desprezados. Esta análise foi feita tanto para processos isotérmicos como para não isotérmicos.

Napier [23] e Shizgal [24, 25] desenvolveram já na década de 90 um estudo detalhado do papel das temperaturas das espécies e a ordem de magnitude dos efeitos reativos fora do equilíbrio para sistemas reativos do tipo $A + A \rightleftharpoons B + B$ com e sem reações reversas tanto quanto o sistema $A + C \rightarrow$ produtos. Para valores baixos de energia de ativação o resultado para a reação $A + A \rightarrow B + B$, quando não há produtos, não coincide com aqueles obtidos para $A + A \rightarrow$ produtos. Esta concordância só é verificada para altos valores da energia de ativação. Os resultados da reação $A + A \rightleftharpoons B + B$, considerando apenas a reação reversa, também não coincidem com aquele da reação $A + A \rightarrow B + B$.

A teoria molecular das interações entre processos de transporte e as reações químicas em gases rarefeitos foi considerada inicialmente por Eu e Li [26] e por Xystris e Dahler [27]–[30]. Os autores desses artigos usaram o procedimento da linearização das equações dos momentos obtidas da equação de Boltzmann em um modo similar aquele descrito por Grad [31]. Deste modo Xystris e Dahler obtiveram contribuições aos coeficientes de transporte lineares devido às reações químicas, enquanto Eu e Li obtiveram também contribuições à taxa de reação devido aos fenômenos de transporte. Eu e Li dedicaram atenção apenas às considerações formais, enquanto Xystris e Dahler apresentaram alguns cálculos numéricos para modelos moleculares simples de reações químicas. Esses resultados numéricos mostraram que a viscosidade resultante das interações químicas era predominantemente negativa e da ordem de 10% do valor obtido para um sistema inerte, comportamento que se repetiu com os coeficientes de difusão calculados. Os autores deste trabalho chamaram a atenção para a taxa de convergência da expansão da função distribuição em termos de polinômios de Sonine, pois o fato de se utilizar apenas dois termos na expansão não significava necessariamente convergência adequada. Xystris e Dahler [30] também estenderam a teoria ao caso de gases densos, modelados por esferas rígidas reativas quimicamente e descritos pela equação de Enskog generalizada, mas não apresentaram resultados numéricos.

Outro trabalho relacionado ao efeito das reações químicas no coeficiente de viscosidade foi apresentado por Popielawski [32] em 1985, que analisou a reação: $A + A \rightarrow$ produtos. Nesse estudo, Popielawski utilizou a aproximação de terceira ordem para resolver a equação de Boltzmann, empregando a teoria desenvolvida por Prigogine. A contribuição obtida por ele é significativa para energias de ativação da mesma ordem da energia térmica média dos constituintes. No ano seguinte em colaboração com Cukrowski [33], repetiu o mesmo procedimento para calcular a contribuição da reação química na viscosidade de gases densos. Analisaram [34] também o efeito produzido por fluxos viscosos e térmicos na taxa de reação

⁵Cabe destacar que Takayanagi [12] foi o primeiro a chamar a atenção para o problema da convergência da expansão da perturbação em polinômios de Sonine.

química para o caso $A + A \rightarrow \text{produtos}$.

Num artigo comemorativo ao 60^o aniversário de Boltzmann, Nernst [35] relatou o fato de que em misturas de gases reativos a condutividade térmica pode assumir valores significativamente altos. Ele investigou a influência da difusão na condutividade térmica para a dissociação de gases através de um modelo bastante simplificado. Obteve uma expressão para a condutividade térmica em função da condutividade usual (que não leva em conta a reação) e da condutividade provocada pela reação:

$$\lambda_T = \lambda + \lambda_R = \lambda + \frac{DQP}{RT^2} \left(1 + \frac{RT}{Q}\right) \left(\frac{Q}{RT} + 1\right) \frac{\alpha - \alpha^3}{(1 + \alpha)^2}$$

com D , Q , P e α representando o coeficiente de difusão, o calor de dissociação, a pressão e o grau de dissociação, respectivamente. Os valores calculados para a condutividade revelavam um acréscimo de até 920% para o dióxido de nitrogênio ($\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{NO}_2$) para baixas temperaturas. À medida que a temperatura aumentava, essa diferença já não mostrava ser significativa, algo em torno de 2,5%.

Na década de 50 foi publicada uma série de trabalhos a respeito da condutividade térmica de gases reativos [36]–[45]. Enquanto na primeira metade dessa década os artigos de Franck *et al* [36]–[38, 41, 42] são os que predominam, na outra metade surgem principalmente os trabalhos de Butler e Brockaw [43]–[45]. Em comum em muitos desses trabalhos está a preocupação em derivar expressões para a condutividade a partir de modelos fenomenológicos semelhantes aos empregados por Nernst e também em realizar medidas experimentais. A maioria, porém, dos trabalhos desta época está concentrada com a dissociação de gases diatômicos. Os resultados encontrados para a condutividade térmica de diferentes misturas de gases em equilíbrio químico eram, particularmente quando havia dissociação, superiores à condutividade na ausência de reações químicas. Brockaw [45] destaca ainda que em muitos desses trabalhos citados anteriormente, a condutividade térmica deixa de ser uma propriedade do gás e passa a depender de parâmetros físicos, como a geometria e também da escala do sistema em análise, ou seja, o fato do gás estar se dissociando entre placas paralelas ou entre cilindros concêntricos é relevante para a determinação da condutividade.

Meixner [39] estudou a interação entre reações químicas e condutividade térmica generalizando o esquema proposto por Nernst, levando em conta, por exemplo, a influência da termo-difusão e da velocidade da reação nos cálculos. Através da termodinâmica de processos irreversíveis Haase [40] além de estudar a condutividade térmica para gases reativos, mostrou também que a expressão obtida por Meixner é idêntica a de Nernst quando se trata de dissociação de gases.

Além dos trabalhos descritos acima, que se destinam na maioria das vezes a apenas um coeficiente de transporte, há alguns artigos que relatam a análise do conjunto de fenômenos de transporte que uma mistura pode apresentar. Entre eles destacam-se os artigos de Zhdanov e Skachkov [46]–[49] e Alexeev, Chikhaoui e Grushin [50, 51]. Em 1971, Zhdanov e Skachkov desenvolveram um esquema para analisar os processos de transporte fora do equilíbrio em reações bimoleculares do tipo $A + B \rightleftharpoons C + D$. Este esquema foi baseado na expansão, em uma série de polinômios de Hermite, da função de distribuição de primeira ordem (“método generalizado de Grad”[31]). Através desta expansão determinaram

os coeficientes de transporte da mistura de quatro constituintes, concluindo que a contribuição das colisões reativas pode ser apreciável para a viscosidade e condutividade térmica para energias de ativação cerca de quatro vezes inferior à energia térmica média. No caso do misturas binárias, esta contribuição é negativa. Baseado no método generalizado de Chapman-Enskog, Alexeev [51] também analisou o cálculo dos coeficientes de transporte para uma mistura fora do equilíbrio. No limite de alta energia de ativação o cálculo de Alexeev coincide com os resultados clássicos da teoria de Chapman-Enskog. O interessante no trabalho de Alexeev *et al* [50] foi o fato de propor uma equação generalizada de Boltzmann para qualquer tipo processo de reativo, seja ele lento ou rápido.

No início da década de 70, Hermens [52]–[55] relatou um estudo completo sobre teoria cinética relativística de reações químicas de uma mistura de gases composta por quatro constituintes. Esse sistema estava sujeito a processos de difusão, transporte de energia, fenômenos viscosos e reações químicas. Além de deduzir o teorema H, Hermens construiu a solução de Enskog para a equação de Boltzmann considerando os processos reativos como sendo lentos e ainda o caso em que as reações eram do tipo rápidas. Confirmou ainda o fato de que, mesmo não levando em conta os graus internos de liberdade, o que significa tratar os constituintes como sendo partículas monatômicas, a mistura de gases relativística pode apresentar uma viscosidade volumétrica não-nula.

Em 1998 Kremer e Müller [56] formularam uma teoria termodinâmica estendida relativística para mistura de gases quimicamente reativos. Mesmo considerando as partículas sem estrutura interna, no limite não-relativístico a pressão dinâmica era diferente de zero e a viscosidade volumétrica obtida era proporcional ao quadrado do calor de reação. Este resultado foi mais tarde confirmado por Kremer e Müller [57] usando uma teoria termodinâmica estendida não-relativística com reações químicas.

Vários estudos recentes dos efeitos fora do equilíbrio em sistemas reativos envolvem simulações de Monte Carlo [5]–[9], [58] da dinâmica de relaxação e reação para verificar os resultados calculados, uma vez que a verificação experimental desses efeitos fora do equilíbrio não é citada na literatura com frequência.

Os trabalhos brevemente relatados acima representam uma pequena parcela do conjunto de esforços produzidos ao longo de quase cem anos de pesquisas dedicadas ao estudo de sistemas reativos, que de alguma forma estão relacionadas com o objetivo desse trabalho de doutoramento. De qualquer forma, uma lista de mais de trezentos trabalhos publicados na área da teoria cinética de gases reativos foi compilada há alguns anos por Kennedy [59] e certamente fornece uma indicação valiosa do que já foi realizado em toda a área de sistemas gasosos quimicamente ativos.

1.2 Objetivos

O propósito deste trabalho é investigar como os sistemas gasosos fora do estado de equilíbrio são perturbados por reações químicas. Essa análise será realizada através da teoria cinética dos gases, que tem como ponto de partida a equação de Boltzmann. A solução dessa equação, obtida aqui via método de Chapman-Enskog, fornece as propriedades de transporte do sistema. Em particular, deseja-se conhecer a influência da reação química nos

principais coeficientes de transporte de uma mistura binária, ou de um gás único quando for o caso, como a viscosidade de cisalhamento, condutividade térmica, difusão e razão de termo-difusão. Com esse intuito serão analisadas duas situações bem distintas. A primeira delas refere-se às reações rápidas, que se caracterizam pelo fato dos eventos reativos possuírem um número de Knudsen de mesma ordem de grandeza que os eventos elásticos. A outra situação diz respeito aos processos reativos mais comuns, denominados de reações lentas, na qual o tempo de relaxação das interações elásticas, ou seja, do momento de todas as espécies químicas é muito menor que o tempo de relaxação das interações que resultam em reações.

Estas duas situações serão investigadas utilizando-se como modelo as reações denominadas de simétricas, ou seja, reações que ocorrem em misturas binárias e obedecem à relação $A + A \rightleftharpoons B + B$. Este tipo de reação modelo simplifica de uma maneira bastante útil os cálculos, uma vez que as diferentes propriedades físicas das moléculas da mistura, como massa e diâmetro, não são levadas em conta, e o resultado final indica apenas a influência pura do efeito da reação nos processos de transporte.

Um exemplo de reações que se caracterizam como simétricas é aquele que envolve isômeros, por exemplo, a conversão de butano em isobutano, $n-C_4H_{10} \rightarrow iso-C_4H_{10}$ ou ainda a transformação de ciclobutano em butadieno, $ciclo-C_4H_6 \rightarrow C_4H_6$. Os isômeros que participam da reação $A + A \rightleftharpoons B + B$ diferem entre si através dos níveis de energia, lembrando que as massas e os níveis de energia translacional são idênticos. Pode ser que as ligações químicas do elemento A sejam mais estáveis que da espécie B e nesse caso o nível do estado de energia fundamental de A será mais baixo que o respectivo de B , por exemplo. Essas reações foram largamente investigadas por Shizgal [19], Napier [23, 24, 25, 60], Popielawski [32, 61] e Cukrowski [33, 34, 62] e o que se propõe aqui é empregar o mesmo formalismo desenvolvido nesses trabalhos com o intuito de se analisar principalmente o comportamento dos fenômenos de transporte.

O desvio do estado de equilíbrio de sistemas quimicamente reativos tem sido objeto de estudo há mais de cinco décadas e continua sendo de considerável interesse, tanto como um problema fundamental da teoria cinética, quanto como um problema prático e moderno. Os efeitos que surgem em sistemas afastados do equilíbrio, como por exemplo em fluxos hipersônicos, ondas de choque, plasmas e combustão de gases são objetos de estudos da teoria cinética de sistemas reativos. Os modelos teóricos utilizados para descrever os processos de transporte em misturas de gases reativos são úteis para a previsão dos diversos parâmetros característicos de escoamento próximos a aeronaves na reentrada da atmosfera terrestre, de combustão de gases em turbinas e de diversos problemas de aerotermoquímica e dinâmica de gases fora do equilíbrio. Sabe-se que a altas temperaturas muitos gases de interesse da aerodinâmica e propulsão são parcialmente dissociados. Nesses casos, a descrição dos processos de transporte de calor e o próprio controle da reação permanecem ainda como um problema importante a ser considerado. Além disso, há ainda aplicações da teoria cinética reativa na astrofísica e também no estudo do escape de espécies químicas da atmosfera terrestre [63].

1.3 Organização da Dissertação

Essa dissertação está dividida em sete capítulos, incluindo a presente introdução que inicia o trabalho. No segundo capítulo são apresentados alguns conceitos básicos da cinética química, como por exemplo as definições de equilíbrio químico e afinidade, e é introduzida a fórmula de Arrhenius para a taxa de reação. O terceiro capítulo contém informações a respeito das interações entre os constituintes de um sistema gasoso sujeito a reações químicas e além de apresentar a equação de Boltzmann, também relata o método de Chapman-Enskog utilizado para resolvê-la. A seguir, no capítulo quatro, é mostrado um estudo dos fenômenos de transporte de uma mistura binária sujeita a reações químicas rápidas, a qual encontra-se muito próxima do estado de equilíbrio químico. Para esse caso foi necessário determinar a segunda aproximação da função de distribuição a fim de se obter informações sobre o acoplamento entre os coeficientes de transporte e as reações químicas. Nos dois capítulos seguintes são analisados os sistemas caracterizados por processos reativos lentos. Enquanto o capítulo cinco refere-se a um gás único, o penúltimo capítulo relata a teoria desenvolvida para uma mistura binária reversível e outra irreversível. Esses três casos foram analisados via aproximação de Burnett, ou seja, através da terceira aproximação da função de distribuição. Finalmente, o sétimo capítulo traz algumas comparações entre os resultados apresentados nos capítulos cinco e seis, assim como as considerações finais.

Ao longo desse trabalho foi utilizada a notação cartesiana para tensores com a convenção de soma de Einstein.

Capítulo 2

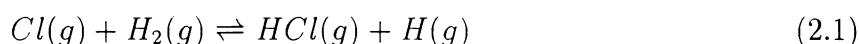
Cinética Química

Apresenta-se neste capítulo alguns conceitos importantes no estudo da termodinâmica de processos reativos. É introduzida uma nova variável de estado, a extensão da reação, que, assim como a afinidade, é útil para analisar a direção da reação química. Funções como a energia de Gibbs e o potencial químico ilustram também o comportamento da evolução da dinâmica da reação. Por fim, as taxas de reação, que fornecem informações a respeito da conversão de reagentes em produtos, são discutidas e em particular mostra-se como estas taxas se relacionam à equação de Arrhenius.

2.1 Reações Químicas

As reações químicas são responsáveis por mover um sistema em direção a um equilíbrio dinâmico, situação na qual podem estar presentes tanto os reagentes quanto os produtos, mas de tal forma que não ocorra mais qualquer variação líquida da concentração de algum dos constituintes.

É através da estequiometria da reação que se conhece de que maneira ocorre a variação da quantidade de um constituinte durante a reação química. A seguinte reação elementar



pode ser representada esquematicamente pela equação¹



Se x_α , sendo $\alpha = A, B, C$ e D , denotar a **fração molar** do constituinte α – número de moles do constituinte α /número total de moles –, então a estequiometria dessa reação em particular implica a relação

$$\frac{dx_A}{-1} = \frac{dx_B}{-1} = \frac{dx_C}{1} = \frac{dx_D}{1} \equiv d\zeta, \quad (2.3)$$

sendo que $d\zeta$ representa a variação das frações molares de cada constituinte provocada pelas reações. A variável de estado ζ , conhecida como **extensão da reação** ou **grau de avanço** [64], foi

¹Serão analisadas apenas reações não-nucleares, para as quais há conservação do número de átomos nos processos químicos.

inicialmente introduzida por de Donder² e é considerada a base da descrição termodinâmica das reações químicas.

A extensão da reação ζ indica o progresso de uma reação. Assim, no caso de uma mistura binária submetida a mais simples reação, $A + A \rightleftharpoons B + B$, denota-se por exemplo $\zeta = 0$ para a situação na qual há somente reagentes, enquanto $\zeta = 1$ significa que todos os reagentes foram convertidos em produtos.

Analisando ainda a relação (2.3), cada número que aparece dividindo a fração molar corresponde ao **coeficiente estequiométrico** [64, 65] da espécie, denotado por ν_α . Por convenção, designa-se coeficientes negativos para os reagentes e positivos para os produtos da reação. Desta forma, para a reação genérica anterior tem-se $\nu_C = \nu_D = -\nu_A = -\nu_B = 1$.

Define-se a **velocidade da reação** [64, 65] como a taxa pela qual a extensão da reação varia com o tempo, por unidade de volume

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\zeta}{dt}. \quad (2.4)$$

A velocidade da reação $d\zeta/dt$ mostra a direção da reação em progresso. Assim, a análise da velocidade da reação (2.1) permite concluir se a conversão líquida está sendo de $Cl(g)$ e $H_2(g)$ para $HCl(g)$ e $H(g)$, ou o contrário. Por exemplo, se $d\zeta/dt > 0$, é a reação direta $Cl(g) + H_2(g) \rightarrow HCl(g) + H(g)$ que estabelece a direção da reação. Porém, no caso da reação reversa $Cl(g) + H_2(g) \leftarrow HCl(g) + H(g)$ predominar, então $d\zeta/dt < 0$.

2.2 Afinidade

A principal equação da termodinâmica é conhecida como equação de Gibbs [66], e relaciona a variação da energia total do sistema U às variações da entropia total S , do volume V e do número de partículas α , N_α

$$dU = TdS - pdV + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dN_{\alpha}. \quad (2.5)$$

Na equação acima, p , T e μ_{α} representam a pressão, a temperatura e o potencial químico do constituinte α , respectivamente. Ao invés de grandezas totais é conveniente considerar as seguintes grandezas por partícula

$$u \equiv \frac{U}{N}, \quad s \equiv \frac{S}{N}, \quad (2.6)$$

sendo que N é o número total de partículas. Assim, substituindo-se (2.6) em (2.5), a equação de Gibbs (2.5) passa a ser escrita como

$$du = Tds + \frac{p}{n^2} dn + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dx_{\alpha}, \quad (2.7)$$

²Originalmente, a introdução de ζ foi realizada com base na equação da variação do número de moles de cada constituinte ao invés da fração molar. A opção pela fração molar se deve apenas pela simplificação das dimensões das grandezas termodinâmicas que serão empregadas ao longo deste trabalho.

lembrando que a densidade do número de partículas n corresponde à razão entre o número total de partículas e o volume total. Se agora a fração molar for substituída pela extensão da reação, tem-se

$$ds = \frac{1}{T} \left(du - \frac{p}{n^2} dn - \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} d\zeta \right). \quad (2.8)$$

Se o sistema em análise for do tipo fechado, isto é, se ele troca apenas energia com a vizinhança, é possível identificar duas contribuições distintas em (2.8). Uma diz respeito aos processos que ocorrem em equilíbrio, considerados reversíveis, cuja contribuição à variação da entropia se deve apenas à variação da quantidade de calor trocado pelo sistema, ou equivalentemente à

$$d_e s = \frac{1}{T} \left(du - \frac{p}{n^2} dn \right). \quad (2.9)$$

A outra contribuição provém dos processos irreversíveis, como são, por exemplo, as reações químicas

$$d_i s = -\frac{1}{T} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} d\zeta, \quad (2.10)$$

e neste caso a segunda lei da termodinâmica estabelece que variação da entropia deve ser positiva para este tipo de processo

$$d_i s \geq 0. \quad (2.11)$$

A termodinâmica dos processos irreversíveis procura relacionar a produção positiva de entropia às forças e fluxos termodinâmicos. Mas, se o gradiente de temperatura é a força responsável pelo fluxo de calor, qual seria então a força que provoca uma reação química? Ou uma questão mais fundamental ainda, por que as reações afinal ocorrem?

Além de definir uma nova variável de estado, a extensão da reação, de Donder foi também capaz de responder essas indagações, introduzindo uma outra variável denominada de **afinidade**³ [64]

$$\mathcal{A} \equiv - \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha}, \quad (2.12)$$

e desenvolvendo toda a formulação termodinâmica dessa variável, com base no conceito de potencial químico, introduzido por Gibbs. A partir da definição (2.12), foi possível, então, identificar a afinidade como a força responsável pela ocorrência de reações químicas.

Assim, em situações nas quais a afinidade é diferente de zero, há uma sucessão de reações até o momento em que os potenciais químicos dos produtos se igualam aos potenciais dos reagentes. A partir dessa condição, as reações espontâneas deixam de existir e a composição do sistema não varia mais. Quanto maior a afinidade, maior será o desvio do estado do sistema em relação ao estado de equilíbrio químico.

Com base nestas considerações, a segunda lei da termodinâmica toma a seguinte forma

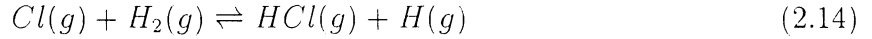
$$\frac{d_i s}{dt} = \frac{1}{T} \mathcal{A} \frac{d\zeta}{dt} \geq 0, \quad (2.13)$$

e assim, em analogia à produção de entropia devida à condução de calor, a produção de entropia devida a reações químicas também é expressa como o produto de uma força

³De Groot e Mazur [66] definem a afinidade como $\mathcal{A} \equiv \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha}$.

termodinâmica e de um fluxo termodinâmico. O fluxo nesse caso, $d\zeta/dt$, representa a conversão de reagentes em produtos (ou vice-versa), originado pela existência da força afinidade, $\mathcal{A}/T$. No estado de equilíbrio, a produção de entropia é nula, o que implica que tanto força como o correspondente fluxo se anulam.

O sinal da afinidade pode ser usado para prever a direção da reação. No caso da reação



tem-se que a afinidade é expressa pela relação

$$\mathcal{A} = \mu_{\text{Cl}} + \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{HCl}} - \mu_{\text{H}}. \quad (2.15)$$

Da definição de velocidade da reação (2.4), concluiu-se que para a reação direta $d\zeta/dt > 0$ e para a reação reversa $d\zeta/dt < 0$. Entretanto, cabe lembrar que para satisfazer a segunda lei, equação (2.13), é necessário que a relação $\mathcal{A} d\zeta/dt \geq 0$ seja satisfeita. Assim, pode-se prever que, caso $\mathcal{A} > 0$ a reação procederá para a direita, $\text{Cl}(g) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{HCl}(g) + \text{H}(g)$, enquanto que se $\mathcal{A} < 0$ a reação reversa, $\text{Cl}(g) + \text{H}_2(g) \leftarrow \text{HCl}(g) + \text{H}(g)$, é a que prevalecerá.

2.3 Potencial Químico

A evolução de um sistema fechado, onde a pressão e a temperatura são mantidas constantes, para um estado de equilíbrio ocorrerá sempre na direção da minimização da **energia livre de Gibbs**⁴ [64, 65] total

$$G \equiv U + pV - TS, \quad (2.16)$$

ou seja, são consideradas espontâneas apenas reações para as quais $\Delta G < 0$.

Para saber se a reação química irá ocorrer completamente, o que implica uma conversão total de reagentes em produtos, basta determinar a energia de Gibbs do sistema para diferentes concentrações. O mínimo da energia de Gibbs ocorre quando a composição do sistema corresponde ao equilíbrio químico. Se G diminui quando a reação procede, então a reação tem um tendência espontânea em converter os reagentes em produtos. Caso contrário, a reação reversa é espontânea.

A função de Gibbs por partícula de uma mistura composta por α -espécies é obtida dividindo-se (2.16) pelo número total de partículas

$$g = \frac{G}{N} = u - Ts + \frac{p}{n}. \quad (2.17)$$

A derivação de (2.17) e a subsequente simplificação através da equação de Gibbs (2.7) conduzem à relação

$$dg = -sdT + \frac{1}{n}dp + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dx_{\alpha}. \quad (2.18)$$

⁴ G também é conhecida como função de Gibbs ou simplesmente energia de Gibbs.

Esta expressão mostra que a energia livre de Gibbs específica g é função da pressão p , da temperatura T e também da fração molar x_α . Desta forma, é possível escrever as seguintes relações

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p, x_\alpha} \equiv -s, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{T, x_\alpha} \equiv \frac{1}{n}, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial x_\alpha}\right)_{T, p, x_\beta \neq x_\alpha} \equiv \mu_\alpha. \quad (2.19)$$

A relação (2.19)_c define o **potencial químico** [64, 66, 67], denotado por μ_α , da espécie α . Analisando-se esta definição, pode-se concluir que μ_α fornece informações sobre como varia a energia de Gibbs de um sistema cuja pressão e temperatura são mantidos constantes, quando a quantidade de alguma substância α é alterada devido às reações químicas. Por exemplo, se $\mu_\alpha > 0$, então $\Delta G > 0$ no caso do número de partículas N_α aumentar. Por esta razão, o potencial químico possui um papel central no estudo do equilíbrio químico.

Se a reação $A + B \rightleftharpoons C + D$ avança pela quantidade $d\zeta$, a variação na composição da mistura provoca uma variação na energia de Gibbs. Em termos da extensão da reação, definida em (2.3), e considerando-se a pressão e a temperatura do sistema constantes, pode-se então reescrever a relação (2.18) da seguinte forma

$$(dg)_{p,T} = \sum_\alpha \nu_\alpha \mu_\alpha d\zeta \quad (2.20)$$

relação que implica uma expressão para a energia de Gibbs⁵, análoga à (2.19)_c

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \zeta}\right)_{p,T} = -\mathcal{A} = \sum_\alpha \nu_\alpha \mu_\alpha = \mu_C + \mu_D - \mu_A - \mu_B. \quad (2.21)$$

Como a reação sempre avança numa direção em que a energia de Gibbs do sistema diminui, se em algum momento $\mu_A + \mu_B > \mu_C + \mu_D$, isso implicará que a reação direta é espontânea. Caso contrário, para $\mu_A + \mu_B < \mu_C + \mu_D$ a reação reversa prevalecerá no sistema. Finalmente, se em alguma etapa da reação $\mu_A + \mu_B = \mu_C + \mu_D$, não haverá mais reação espontânea. Conclui-se, portanto, que o sistema atinge o estado de equilíbrio químico quando os potenciais químicos dos reagentes e dos produtos da reação se igualam, o que matematicamente equivale a

$$\sum_\alpha \nu_\alpha \mu_\alpha^{\text{eq}} = 0 \quad \longrightarrow \quad \mu_A^{\text{eq}} + \mu_B^{\text{eq}} = \mu_C^{\text{eq}} + \mu_D^{\text{eq}}. \quad (2.22)$$

O índice *eq* em (2.22) denota o valor em equilíbrio da grandeza especificada.

Para um gás monatômico, o potencial químico é definido pela relação [67]

$$\mu_\alpha = \epsilon_\alpha - kT \left[\frac{3}{2} \ln T - \ln n_\alpha + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m_\alpha k}{h^2} \right) \right], \quad (2.23)$$

sendo respectivamente m_α e ϵ_α a massa e a energia de formação da espécie α , enquanto k e h são as constantes de Boltzmann e de Planck. A composição da mistura que verifica a condição expressa pela equação (2.22) é a composição da mistura em equilíbrio.

⁵Prigogine [64] destaca que afinidade é um conceito que relaciona reações químicas irreversíveis à entropia, enquanto energia livre de Gibbs é basicamente usada em conexão com estados de equilíbrio e processos reversíveis.

2.4 Equilíbrio Químico

Uma inspeção da segunda lei da Termodinâmica, equação (2.13), mostra que, quando os fluxos termodinâmicos se anulam, a produção de entropia também se anula, caracterizando assim o estado de equilíbrio do sistema. Portanto, se a força responsável pelo surgimento de reações for nula

$$\mathcal{A} = - \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} = 0, \quad (2.24)$$

nem a reação direta e nem a reversa serão espontâneas e diz-se então que o sistema encontra-se no estado de equilíbrio químico. Neste caso, as relações (2.24) e (2.22) são equivalentes.

A condição (2.24) implica também que o fluxo seja zero. Da mesma forma que um gradiente de temperatura dirige o fluxo de calor até a diferença de temperatura se anular, uma afinidade diferente de zero produz reações químicas até o potencial químico dos reagentes se igualar ao dos produtos. Quando essa última condição é atingida, pode-se verificar através da substituição de (2.23) em (2.24), que

$$\frac{n_A^{\text{eq}} n_B^{\text{eq}}}{n_C^{\text{eq}} n_D^{\text{eq}}} = \left(\frac{m_A m_B}{m_C m_D} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-E/kT} \equiv K(T), \quad (2.25)$$

sendo $E = (\epsilon_A + \epsilon_B - \epsilon_C - \epsilon_D)/kT$. A outra grandeza, $K(T)$, é uma função que depende exclusivamente da temperatura, denominada de **constante de equilíbrio** [64, 65]. A equação (2.25) expressa um importante resultado da termodinâmica, conhecido como **lei da ação de massa** [64, 65]. Através de (2.25), mostra-se como as densidades parciais em equilíbrio se relacionam à temperatura, além de outras quantidades que são constantes no sistema, como são as massas e as energias de formação.

Para uma situação qualquer, a afinidade depende das densidades parciais e também da temperatura, como pode ser verificado ao se substituir (2.23) em (2.12)

$$\mathcal{A} = kT \ln \left(\frac{n_A n_B n_C^{\text{eq}} n_D^{\text{eq}}}{n_C n_D n_A^{\text{eq}} n_B^{\text{eq}}} \right), \quad (2.26)$$

no caso de se considerar a reação $A + B \rightleftharpoons C + D$.

2.5 Taxas de Reação

Para situações próximas ao estado de equilíbrio, chamadas de regime linear, o formalismo termodinâmico pode ser usado para mostrar que as taxas de reação estão linearmente relacionadas às afinidades. O problema em geral de especificar essas taxas tornou-se um tema de estudo denominado de **cinética química**.

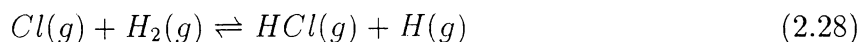
A derivada temporal da extensão da reação está relacionada à **taxa de reação** [64, 68, 69], uma grandeza que fornece informações sobre o número de eventos reativos por unidade de tempo. A taxa de reação pode se referir tanto à conversão de reagentes em produtos como à de produtos em reagentes, uma vez que ambas reações – direta e reversa – acontecem

simultaneamente. Em decorrência disso, conclui-se que a variação líquida da taxa de reação expressa a própria velocidade da reação

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\zeta}{dt} = \mathcal{J}_d - \mathcal{J}_r \quad (2.27)$$

sendo que V é o volume do sistema, enquanto $\mathcal{J}_d$ e $\mathcal{J}_r$ denotam as taxas direta e reversa, respectivamente.

Como as reações químicas dependem de colisões, as taxas devem ser proporcionais ao produto das densidades de partículas de cada espécie, uma vez que o número de colisões varia em função dessa grandeza. No caso específico da reação



a taxa de reação direta e a reversa são respectivamente fornecidas pelas expressões

$$\mathcal{J}_d = \kappa_d n_{\text{Cl}} n_{\text{H}_2} \quad \mathcal{J}_r = \kappa_r n_{\text{HCl}} n_{\text{H}}, \quad (2.29)$$

sendo que κ_d e κ_r são constantes de proporcionalidade conhecidas como **constantes ou coeficientes das taxas** [64, 69] e n_α indica a densidade do número de partículas da espécie α . Em geral, essas constantes não são afetadas pela concentração, mas dependem da temperatura.

Quando o sistema se encontra no estado de equilíbrio químico, caracterizado pelo fato da velocidade da reação ser nula, verifica-se que as taxas de reações – direta e reversa – são iguais

$$\kappa_d n_{\text{Cl}}^{\text{eq}} n_{\text{H}_2}^{\text{eq}} = \kappa_r n_{\text{HCl}}^{\text{eq}} n_{\text{H}}^{\text{eq}}, \quad (2.30)$$

A expressão acima corresponde ao **Princípio do Balanço Detalhado**⁶, que afirma que no estado de equilíbrio qualquer processo molecular e o reverso desse processo ocorrerão – em média – à mesma taxa [17, 68]. A combinação desse princípio com a lei de ação de massas, equação (2.25), implica que a constante de equilíbrio pode também ser relacionada às constantes das taxas das reações direta e reversa

$$K(T) = \frac{n_{\text{HCl}}^{\text{eq}} n_{\text{H}}^{\text{eq}}}{n_{\text{Cl}}^{\text{eq}} n_{\text{H}_2}^{\text{eq}}} = \frac{\kappa_d}{\kappa_r} \quad (2.31)$$

2.6 Energia de Ativação e Calor de Reação

Uma das grandes contribuições ao estudo da cinética química e em particular à taxa de reação é devida a Arrhenius. Em seu trabalho, foi mostrado que a constante da taxa de reação – para muitos casos – depende da temperatura através de uma relação bastante simples, que ficou conhecida mais tarde como **equação de Arrhenius** [64, 65, 69]

$$\kappa = \kappa_0 e^{-\varepsilon/kT}, \quad (2.32)$$

⁶Essa declaração é a mesma que a afirmada pelo Princípio da Reversibilidade Microscópica e ambas são consequência da invariância da reversão temporal das equações microscópicas de movimento.

em que κ_0 representa o fator pré-exponencial e ε a energia de ativação. A parcela que envolve apenas a exponencial $e^{-\varepsilon/kT}$ representa uma medida da probabilidade da ocorrência das reações, que pode também corresponder à fração do número total de espécies que possuem energia mínima para desencadear uma reação química. Por outro lado, o fator pré-exponencial está relacionado à frequência com que ocorrem as colisões reativas. Assim, o produto $\kappa_0 \exp(-\varepsilon/kT)$ está ligado diretamente com a taxa de colisões que resultam com sucesso em reações químicas.

A forma da constante κ expressa por Arrhenius é devida ao fato que, no modelo por ele empregado, para os reagentes se converterem em produtos, é necessário que a energia dos constituintes que colidem seja superior à barreira de energia que caracteriza cada reação em particular. Assim, para que haja reações é necessário primeiro que duas partículas se encontrem. Se, durante a colisão, os reagentes possuírem energia mínima igual à energia de ativação e ainda, se a orientação relativa destas partículas for favorável⁷, a reação irá se desenvolver.

A energia de ativação ou calor de ativação, representa justamente a energia que uma molécula, no estado inicial do processo, deve possuir antes de tomar parte de uma reação. Para uma reação genérica $A + B \rightleftharpoons C + D$ as relações entre a energia de ativação e o calor de reação são mostrados nas figuras (2.1) e (2.2). A primeira delas mostra a reação direta entre os reagentes $A + B$, que possuem energia de formação $\epsilon_{AB} \equiv \epsilon_A + \epsilon_B$. Se no momento da colisão, a energia dos reagentes for no mínimo igual à ε_d (energia de ativação direta), a reação é então desencadeada. O resultado é a formação dos produtos $C + D$ com energia $\epsilon_{CD} \equiv \epsilon_C + \epsilon_D$ e a liberação de uma quantidade de energia E , denominada **calor de reação**. Isto caracteriza uma reação exotérmica [17, 65, 69]

$$E = \overbrace{(\epsilon_A + \epsilon_B)}^{\text{energia dos reagentes}} - \overbrace{(\epsilon_C + \epsilon_D)}^{\text{energia dos produtos}} > 0. \quad (2.33)$$

Os exemplos mais evidentes de reações **exotérmicas** são aqueles que envolvem processos de combustão.

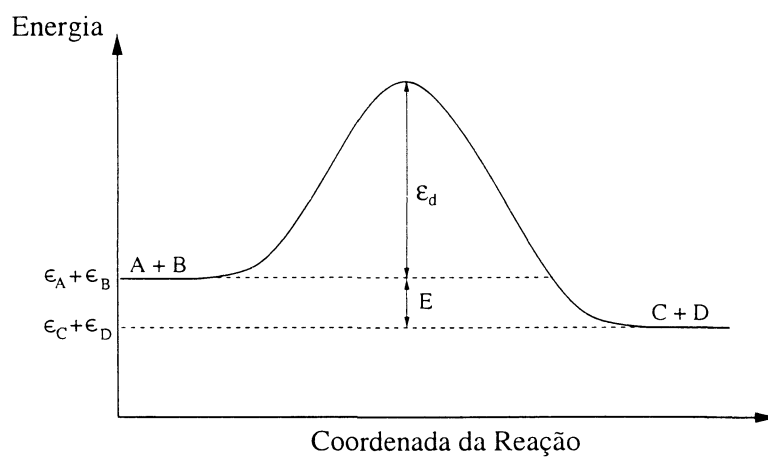
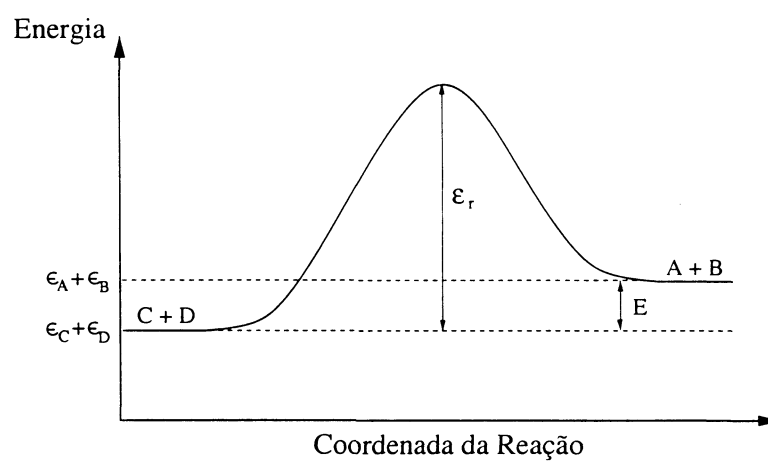
O processo inverso, ou seja, a reação reversa $A + B \leftarrow C + D$, também pode ocorrer, mas neste caso a reação é classificada como **endotérmica** ($E < 0$), pois o par de partículas que colide e reage absorve uma quantidade de energia $|E|$, de tal forma que a energia dos produtos é maior que a dos reagentes, conforme está ilustrado na figura (2.2). A formação do gás hidrogênio e do gás oxigênio a partir do vapor de água constitui um exemplo de uma reação endotérmica.

Uma outra relação importante pode ser facilmente obtida comparando-se os dois diagramas de energia: o calor de reação está diretamente relacionado com as energias de ativação através da relação

$$E = \varepsilon_r - \varepsilon_d, \quad (2.34)$$

sendo ε_r a energia de ativação para a reação reversa. Para a reação genérica do diagrama é mais fácil, do ponto de vista da energia, acontecer a reação direta do que a reversa, pois a energia de ativação é menor.

⁷No capítulo 3 é mostrado um exemplo que ilustra a importância da orientação relativa das partículas reagentes no instante da colisão.

Figura 2.1: Diagrama de energia para a reação direta $A + B \rightarrow C + D$.Figura 2.2: Diagrama de energia para a reação reversa $C + D \rightarrow A + B$.

Capítulo 3

Fundamentos da Teoria Cinética

Neste capítulo é mostrado o procedimento teórico adotado para o desenvolvimento da solução do problema, que consiste em analisar os efeitos que as reações químicas provocam nos processos de transporte de momento e energia em um sistema gasoso fora do equilíbrio. A opção para estudar estes efeitos é através do ponto de vista da teoria cinética [1, 2], que leva em conta as colisões entre os constituintes do gás. São apresentados inicialmente alguns fundamentos da teoria cinética e a seguir é feita a descrição da metodologia empregada para analisar um sistema composto por uma mistura binária de gases.

3.1 Introdução

Um gás é composto por um número muito grande de partículas, grupo do qual fazem parte os íons, elétrons, átomos e moléculas, caracterizando assim o que se conhece como a hipótese da estrutura molecular da matéria. Diferentemente de um sólido ou líquido, as partículas de um gás – de baixa densidade – estão separadas umas das outras por grandes distâncias, quando comparadas por exemplo, a um diâmetro molecular e na maior parte do tempo se movem livremente dentro do recipiente que as contém. Considera-se que o movimento da partícula é alterado apenas durante uma colisão com outra partícula ou então com uma das paredes do recipiente. O trajeto que cada partícula do gás percorre entre duas colisões sucessivas é denominado de *livre caminho médio*. Quando as partículas são caracterizadas como esferas rígidas, o movimento executado pela partícula durante um livre caminho médio é livre de qualquer influência das outras partículas. A teoria cinética considera também que a maioria das colisões que ocorre no gás é do tipo binária, de tal forma que todas as colisões entre três ou mais constituintes podem ser desprezadas por serem bem menos frequentes, hipótese esta que simplifica o problema de uma forma bastante significativa. Os gases rarefeitos que se encaixam dentro destas características são denominados também de *gases ideais*.

3.2 Seção de Choque

Embora durante a maior parte do tempo cada partícula do gás se move livremente, no curto período em que ocorre a colisão há interação mútua entre os pares de partículas, cuja natureza pode ser bastante complexa. Para contornar esta dificuldade são adotadas leis de interação molecular, que tentam reproduzir matematicamente o que é observado experimentalmente. Entre vários modelos de interação, o da esfera rígida perfeitamente lisa e elástica se destaca pela simplicidade e também pela considerável utilidade prática que proporciona. Neste caso, se r denotar a separação entre o centro de duas partículas quaisquer α e β , o potencial de interação V tem a forma

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r < d_{\alpha\beta}, \\ 0, & r > d_{\alpha\beta}, \end{cases} \quad (3.1)$$

sendo que $d_{\alpha\beta} = (d_\alpha + d_\beta)/2$ representa o valor médio dos diâmetros das partículas que colidem. Para este tipo de potencial de interação, a seção transversal diferencial de choque $\sigma_{\alpha\beta}$, entre as partículas α e β , é simplesmente proporcional a $d_{\alpha\beta}^2$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} d_{\alpha\beta}^2. \quad (3.2)$$

O potencial de esfera rígida descreve suficientemente bem a interação entre partículas que não possuem estrutura interna, sendo utilizado apenas para caracterizar colisões elásticas, que se assemelham ao espalhamento produzido por bolas de bilhar. É possível, por exemplo, utilizar o potencial de esfera rígida lisa para descrever as interações que ocorrem em um gás monatômico inerte, ao contrário de um gás poliatômico que necessita de outro modelo de potencial.

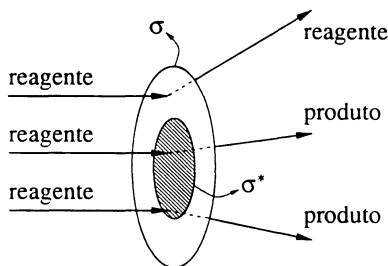


Figura 3.1: Seção de choque elástica e reativa.

Quanto às interações que resultam em reações químicas – denominadas de **colisões reativas**, deve ser levada em conta a energia pré-colisional mínima para desencadear tal evento. Present [14] propôs o modelo de “linha dos centros”, que pode ser visto como uma adaptação do modelo de esfera rígida, neste caso com uma seção de choque diferencial σ^* variável. Esta variação é função da razão entre a energia de ativação e a energia relativa pré-colisional

$$\sigma_\alpha^* = \begin{cases} 0, & \varepsilon_\alpha < \varepsilon^*, \\ \frac{1}{4} (d_R^\alpha)^2 \left(1 - \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\alpha}\right), & \varepsilon_\alpha > \varepsilon^*. \end{cases} \quad (3.3)$$

d_R^α denota o valor médio dos diâmetros das partículas que participam da colisão reativa; $\varepsilon^* = \varepsilon/kT$ é a energia de ativação adimensional, que pode ser direta ou então reversa, ε_d^* e ε_r^* , respectivamente, enquanto $\varepsilon_\alpha = mg_\alpha^2/4kT$ representa a energia de translação relativa inicial. O fator estérico, s , é a grandeza que relaciona o diâmetro característico da colisão elástica ao diâmetro da colisão reativa

$$d_R^\alpha = s d_\alpha, \quad (3.4)$$

e usualmente seu valor está entre $0 < s < 1$, o que implica uma seção de choque reativa menor que a elástica, figura (3.1). Contudo, é possível encontrar na literatura algumas exceções, reações químicas cujos fatores estéricos são maiores que 1.

É importante ressaltar que uma reação química somente acontecerá se três condições forem rigorosamente observadas: i) as partículas reagentes precisam colidir; ii) as partículas reagentes devem possuir energia de translação relativa superior à energia de ativação e iii) a geometria do encontro deve ser apropriada. Se a primeira condição é fundamental para a utilização da teoria cinética como ferramenta de análise, a segunda diferencia basicamente um encontro elástico de um reativo. Somente aquelas partículas com energia de translação relativas numa determinada faixa de valores estão aptas a reagir quimicamente. Finalmente, a última condição ilustra o fato que mesmo tendo energia suficiente, ainda falta observar a geometria da colisão, ou especificamente a orientação relativa das partículas no instante da colisão [65]. Se a orientação não for adequada, a reação não irá se desencadear, conforme está ilustrado na figura (3.2), que pode representar, por exemplo, a reação $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$. Assim, considerando o fator estérico pode se explicar por que muitas partículas não reagem durante uma colisão, mesmo tendo energia suficiente para ultrapassar a barreira de ativação.

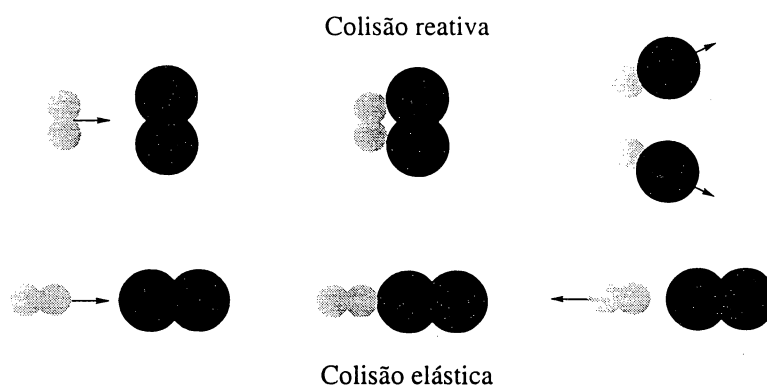


Figura 3.2: Geometria da colisão – o papel da orientação relativa dos reagentes.

3.3 Leis de Conservação

Dentro do gás há somente dois tipos de colisão a considerar: as elásticas, que serão caracterizadas pelo potencial e seção de choque de esferas rígidas; e as reativas, para as quais será utilizado o modelo de “linhas de centro”. Quando uma partícula colide com outra,

a força que cada uma exerce sobre a outra está dirigida ao longo da linha que une os centros das duas partículas. Durante o curto período que acontece a colisão, as forças externas que eventualmente podem atuar em cada partícula são supostas pequenas em relação às que atuam apenas durante a colisão e por isto serão totalmente desconsideradas na dinâmica da colisão. As leis usuais de conservação – massa, momento linear e energia – se aplicam também a sistemas gasosos reativos, apenas há que se considerar as características específicas de cada colisão.

Seja uma mistura de gases composta pelos constituintes A e B , de massas m_A e m_B , que reagem conforme a equação



Neste caso há três possíveis colisões elásticas – $A-A$, $A-B$, e $B-B$ – e ainda duas reativas – $A-A$ e $B-B$. Por causa da reação específica que está sendo analisada (3.5), a lei de conservação de massa para qualquer uma das duas possíveis colisões reativas

$$m_A + m_A = m_B + m_B, \quad (3.6)$$

impõe que as partículas do sistema devem possuir a mesma massa, $m_A = m_B = m$. É claro que, se fosse analisada a colisão elástica, a lei de conservação de massa não forneceria nenhuma informação adicional, pois para este tipo de colisão as partículas conservam suas identidades antes, durante e após a colisão.

A conservação de momento e a de energia para uma colisão elástica entre os constituintes α e β ($\alpha, \beta = A, B$) de velocidades pré-colisionais $\mathbf{c}_\alpha$ e $\mathbf{c}_\beta$ e pós-colisionais $\mathbf{c}'_\alpha$, $\mathbf{c}'_\beta$ são expressas pelas relações

$$m\mathbf{c}_\alpha + m\mathbf{c}_\beta = m\mathbf{c}'_\alpha + m\mathbf{c}'_\beta, \quad (3.7)$$

$$\frac{1}{2}m\mathbf{c}_\alpha^2 + \frac{1}{2}m\mathbf{c}_\beta^2 = \frac{1}{2}m\mathbf{c}'_\alpha^2 + \frac{1}{2}m\mathbf{c}'_\beta^2. \quad (3.8)$$

Por outro lado, se a colisão é do tipo reativa, como por exemplo na colisão direta $A + A \rightarrow B + B$, as leis de conservação de momento linear e energia são fornecidas respectivamente pelas equações

$$m\mathbf{c}_A + m\mathbf{c}_{A_1} = m\mathbf{c}'_B + m\mathbf{c}'_{B_1}, \quad (3.9)$$

$$\epsilon_A + \frac{1}{2}m\mathbf{c}_A^2 + \epsilon_A + \frac{1}{2}m\mathbf{c}_{A_1}^2 = \epsilon_B + \frac{1}{2}m\mathbf{c}'_B^2 + \epsilon_B + \frac{1}{2}m\mathbf{c}'_{B_1}^2, \quad (3.10)$$

sendo ϵ_α a energia de formação do constituinte α . O sub-índice 1 foi utilizado em (3.9) e (3.10) apenas para diferenciar duas partículas idênticas, cujas velocidades são diferentes, enquanto que as plicas foram introduzidas para caracterizar as velocidades pós-colisionais dos constituintes, da mesma forma que em (3.7) e (3.8). Para considerar a colisão reativa reversa, $A + A \leftarrow B + B$, basta simplesmente renomear os constituintes em (3.9) e (3.10), trocando A por B e vice-versa.

Além das velocidades de cada partícula, é útil também definir as velocidades relativas pré e pós-colisionais e a velocidade do centro de massa

$$\mathbf{g}_{\beta\alpha} \equiv |\mathbf{c}_\beta - \mathbf{c}_\alpha|, \quad \mathbf{g}'_{\beta\alpha} \equiv |\mathbf{c}'_\beta - \mathbf{c}'_\alpha|, \quad \mathbf{G}_{\beta\alpha} \equiv \frac{1}{2}(\mathbf{c}_\beta + \mathbf{c}_\alpha), \quad \alpha, \beta = A, B, \quad (3.11)$$

respectivamente. Através da conservação do momento linear, equações (3.7) ou (3.9), verifica-se que $\mathbf{G}_{\beta\alpha} = \mathbf{G}'_{\beta\alpha}$, ou seja, a velocidade do centro de massa não é alterada pela colisão. Se a colisão é do tipo elástica, é possível mostrar, com o auxílio de (3.8), que

$$g_{\beta\alpha} = g'_{\beta\alpha}. \quad (3.12)$$

No caso de uma colisão reativa a lei de conservação de energia (equação 3.10) toma a seguinte forma

$$E + \frac{1}{4}mg_A^2 = \frac{1}{4}mg_B'^2, \quad (3.13)$$

sendo a quantidade $E \equiv 2(\epsilon_A - \epsilon_B)$ denominada de **calor de reação** e g_A e g_B são notações simplificadas que substituem g_{A_1A} e g_{B_1B} , respectivamente. A equação (3.13) ilustra claramente o fato de que a energia cinética não se conserva numa colisão reativa, por isso pode ser denominada também de colisão inelástica.

O Jacobiano da transformação das velocidades das partículas $(\mathbf{c}_\alpha, \mathbf{c}_\beta)$, $(\mathbf{c}'_\alpha, \mathbf{c}'_\beta)$ para as velocidades relativas e do centro de massa $(\mathbf{g}_{\beta\alpha}, \mathbf{G}_{\beta\alpha})$, $(\mathbf{g}'_{\beta\alpha}, \mathbf{G}_{\beta\alpha})$ é unitário. Portanto, são válidas as transformações

$$d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{c}_\beta = d\mathbf{g}_{\beta\alpha} d\mathbf{G}_{\beta\alpha}, \quad d\mathbf{c}'_\alpha d\mathbf{c}'_\beta = d\mathbf{g}'_{\beta\alpha} d\mathbf{G}_{\beta\alpha}. \quad (3.14)$$

3.4 Reversibilidade Microscópica

Ao contrário do que acontece nas colisões elásticas, nas quais há somente uma seção de choque entre um par de constituintes, para as colisões reativas, conforme foi definido em (3.3), há uma seção de choque específica para a colisão direta e outra para a reversa, σ_A^* e σ_B^* respectivamente, no caso de se analisar uma reação do tipo (3.5). Embora isso possa parecer mais um parâmetro a ser considerado, estas duas seções de choque estão na verdade relacionadas entre si.

O princípio da reversibilidade microscópica [19, 68, 70], baseado na invariância por reversão temporal das equações de movimento, tanto da mecânica clássica como da mecânica quântica, impõe a relação entre as seções de choque que segue

$$\sigma_A^* g_A d\mathbf{c}_{A_1} d\mathbf{c}_A = \sigma_B^* g'_B d\mathbf{c}'_{B_1} d\mathbf{c}'_B, \quad (3.15)$$

com os índices A e B representando as grandezas relacionadas à reação direta e reversa, respectivamente. Este princípio pode também ser expresso apenas em termos das velocidades relativas e do centro de massa, utilizando para isso as relações (3.14) com uma notação mais simplificada

$$\sigma_A^* g_A d\mathbf{g}_A d\mathbf{G} = \sigma_B^* g'_B d\mathbf{g}'_B d\mathbf{G}, \quad (3.16)$$

sendo que o índice da velocidade do centro de massa foi omitido, pois $\mathbf{G}_{A_1A} = \mathbf{G}_{B_1B} = \mathbf{G}$. Assim, utilizando-se a lei de conservação de energia, equação (3.13), na forma,

$$g_A dg_A = g'_B dg'_B \quad (3.17)$$

e substituindo-se (2.34) em (3.3), obtém-se, após simplificações realizadas com o auxílio de (3.13) e (3.17), que a equação (3.16) implica a condição

$$d_R^A = d_R^B \equiv d_R. \quad (3.18)$$

A relação acima mostra que os diâmetros reativos das colisões direta e reversa, para a reação (3.5) em particular, são idênticos. De fato, esta condição vale apenas quando os constituintes da mistura possuem a mesma massa.

3.5 Equação de Boltzmann

Todas as propriedades macroscópicas da mistura de gases ideais que se procura analisar neste trabalho são caracterizadas por funções de distribuição de velocidades, denotadas simplesmente por $f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$. Estas funções de distribuição são soluções de uma equação íntegro-diferencial conhecida como equação de Boltzmann, válida para regimes de baixas densidades, no qual o número de colisões resultante de três ou mais partículas é desprezível em relação ao número de colisões binárias. A equação de Boltzmann é a peça principal na teoria de colisões descrita pela teoria cinética [1, 2] e o que se pretende aqui não é apresentar uma dedução rigorosa, mas sim mostrar como se pode motivar a sua obtenção.

Seja um sistema gasoso composto por dois constituintes A e B , que não possuem estrutura interna e reagem reversivelmente conforme a equação



O número de partículas A ou B – que será representado simplesmente por α – que se encontra em um elemento de volume do espaço de fase entre $\mathbf{x}$ e $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$ e com velocidade entre $\mathbf{c}_\alpha$ e $\mathbf{c}_\alpha + d\mathbf{c}_\alpha$ no instante de tempo t é fornecido pela função de distribuição f_α

$$f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x}. \quad (3.20)$$

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 $(\mathbf{c}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \Delta t)$, sendo $\mathbf{F}_\alpha$ uma força externa que independe da velocidade. Portanto, o número de partículas que se encontra no elemento de volume entre $(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha \Delta t)$ e $(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha \Delta t + d\mathbf{x})$ com velocidade entre $(\mathbf{c}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \Delta t)$ e $(\mathbf{c}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \Delta t + d\mathbf{c}_\alpha)$ no instante de tempo $t + \Delta t$ é

$$f_\alpha(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha \Delta t, \mathbf{c}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \Delta t, t + \Delta t) d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x}. \quad (3.21)$$

Em um regime caracterizado pela ausência de colisões entre os constituintes do sistema, os números de partículas representados por (3.20) e (3.21) seriam rigorosamente idênticos. Contudo, a variação – no espaço e no tempo – do número de partículas ocorre por duas razões:

1. devido às colisões elásticas, que levam o sistema ao estado uniforme e são desta forma responsáveis pela restauração da uniformidade de f_α ;

2. devido às colisões reativas ou inelásticas, que dão origem às reações químicas.

A variação da função de distribuição é proporcional ao elemento de volume e ao intervalo de tempo, de tal modo que pode-se escrever

$$f_\alpha(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha \Delta t, \mathbf{c}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \Delta t, t + \Delta t) d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x} - f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x} = \mathcal{Q}_\alpha d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x} \Delta t, \quad (3.22)$$

sendo $\mathcal{Q}_\alpha$ a taxa de variação da função de distribuição provocada pelas colisões. Dividindo-se (3.22) por $d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x} \Delta t$ e passando ao limite quando Δt tende a zero, obtém-se

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} = \mathcal{Q}_\alpha. \quad (3.23)$$

A variação do número de partículas α no elemento de volume do espaço de fase $d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x}$ devida às colisões elásticas α - A e α - B é bastante conhecida na literatura [1, 2]

$$\mathcal{Q}_\alpha^E = \sum_{\beta=A}^B \int \left(f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta \right) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta. \quad (3.24)$$

Em (3.24), as plicas referem-se, como na seção anterior, às grandezas pós-colisionais; $g_{\beta\alpha}$ representa a velocidade relativa entre as partículas que colidem; $\sigma_{\alpha\beta}$ a seção de choque elástica e $d\Omega$ o ângulo sólido, segundo o qual as partículas são espalhadas pela colisão.

Quanto à variação do número de partículas α provocada pelas colisões reativas, deve-se observar que dependendo do tipo de reação considerada, o termo reativo que irá descrever as reações químicas pode assumir uma forma diferente, como será visto nos capítulos 4, 5 e 6. Portanto, não há uma regra geral e se a princípio for considerada uma reação reversível do tipo (3.5), a integral que descreve os processos reativos neste caso é análoga à equação (3.24)

$$\mathcal{Q}_\alpha^R = - \int f_\alpha f_{\alpha_1} g_\alpha \sigma_\alpha^* d\Omega d\mathbf{c}_{\alpha_1} + \int f'_\gamma f'_{\gamma_1} g'_\gamma \sigma_\gamma^* d\Omega d\mathbf{c}'_{\gamma_1}, \quad (3.25)$$

sendo que a primeira integral representa as partículas que são destruídas numa colisão entre dois constituintes α (reação direta) e a segunda integral indica a criação de partículas α por colisões entre os constituintes γ (reação reversa), com γ representando também o constituinte A ou B , mas com a condição que $\gamma \neq \alpha$. Utilizando-se o princípio da reversibilidade microscópica, equação (3.15), é possível substituir a seção de choque reversa pela direta e assim reescrever a integral (3.25) como

$$\mathcal{Q}_\alpha^R = \int \left(f'_\gamma f'_{\gamma_1} - f_\alpha f_{\alpha_1} \right) g_\alpha \sigma_\alpha^* d\Omega d\mathbf{c}_{\alpha_1}, \quad \alpha, \gamma = A, B \quad \text{e} \quad \gamma \neq \alpha. \quad (3.26)$$

Assim, reunindo as equações (3.23), (3.24) e (3.26) chega-se à equação de Boltzmann para o constituinte α , que participa da reação $A + A \rightleftharpoons B + B$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} &= \sum_{\beta=A}^B \int \left(f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta \right) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta \\ &+ \int \left(f'_\gamma f'_{\gamma_1} - f_\alpha f_{\alpha_1} \right) g_\alpha \sigma_\alpha^* d\Omega d\mathbf{c}_{\alpha_1}, \quad \alpha, \gamma = A, B \quad \text{e} \quad \gamma \neq \alpha. \end{aligned} \quad (3.27)$$

O lado esquerdo da equação de Boltzmann está relacionado com a evolução da função de distribuição no espaço de fase enquanto que o lado direito diz respeito aos processos de interação, que ocorrem por intermédio das colisões entre os constituintes do sistema. Como se trata de uma mistura composta por dois constituintes, o sistema analisado é caracterizado então por duas equações íntegro-diferenciais acopladas, que são obtidas a partir de (3.27). Uma maneira bastante genérica de expressar a equação de Boltzmann para uma reação qualquer é obtida deixando-se simplesmente indicado o termo colisional inelástico

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} = \sum_{\beta=A}^B \int \left(f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta \right) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta + Q_\alpha^R. \quad (3.28)$$

Desta forma toda informação a respeito da interação química entre os constituintes está contida no termo reativo Q_α^R . Nos capítulos 4, 5 e 6 serão abordados casos particulares envolvendo a reação (3.5).

3.6 Equações de Balanço

Como é possível observar em (3.28), a equação de Boltzmann se refere a uma grandeza microscópica, nominalmente a função de distribuição, que depende da velocidade molecular $\mathbf{c}_\alpha$. Para obter as propriedades de transporte torna-se necessário construir equações de evolução macroscópicas, que só dependam da posição $\mathbf{x}$ e do tempo t , e isto é o que será feito a seguir para um sistema livre de forças externas.

A multiplicação da equação de Boltzmann (3.28) por uma função arbitrária $\psi_\alpha \equiv \psi_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ e a integração em $d\mathbf{c}_\alpha$ conduz à equação de variação da grandeza ψ_α

$$\int \psi_\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial t} d\mathbf{c}_\alpha + \int \psi_\alpha c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} d\mathbf{c}_\alpha = \sum_{\gamma=A}^B \int \psi_\alpha \left(f'_\alpha f'_\gamma - f_\alpha f_\gamma \right) g_{\gamma\alpha} \sigma_{\alpha\gamma} d\Omega d\mathbf{c}_\gamma d\mathbf{c}_\alpha + \int \psi_\alpha Q_\alpha^R d\mathbf{c}_\alpha. \quad (3.29)$$

Após alguns arranjos, baseados nas propriedades da função de distribuição e também por argumentos de simetria [1], chega-se à equação de transferência [1, 2] para o constituinte α , que expressa a variação da grandeza ψ_α provocada tanto pelas colisões elásticas e reativas entre as partículas como por gradientes dos campos termodinâmicos

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \int \psi_\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_i} \int \psi_\alpha c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha - \int \left(\frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x_i} \right) f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ &= \sum_{\gamma=A}^B \int (\psi'_\alpha - \psi_\alpha) f_\alpha f_\gamma g_{\gamma\alpha} \sigma_{\alpha\gamma} d\Omega d\mathbf{c}_\gamma d\mathbf{c}_\alpha + \int \psi_\alpha Q_\alpha^R d\mathbf{c}_\alpha. \end{aligned} \quad (3.30)$$

As equações macroscópicas dos campos termodinâmicos densidade, velocidade e temperatura, denominadas de equações hidrodinâmicas ou de balanço, são obtidas quando se substitui ψ_α pelos invariantes de soma, apresentados a seguir.

Balanço de Massa: Escolhendo-se em (3.30) $\psi_\alpha = m$, obtém-se a equação de balanço de densidade de massa do constituinte α

$$\dot{\varrho}_\alpha + \varrho_\alpha \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \frac{\partial \varrho_\alpha u_i^\alpha}{\partial x_i} = \int m \mathcal{Q}_\alpha^R d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.31)$$

que se for dividida pela massa m fornece a equação de balanço da densidade do número de partículas α

$$\dot{n}_\alpha + n_\alpha \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \frac{\partial n_\alpha u_i^\alpha}{\partial x_i} = \int \mathcal{Q}_\alpha^R d\mathbf{c}_\alpha. \quad (3.32)$$

Em (3.31) e (3.32), ϱ_α , n_α , v_i e u_i^α representam a densidade parcial de massa, a densidade parcial do número de partículas, a velocidade macroscópica do gás e a velocidade de difusão respectivamente, cujas definições são expressas pelas relações

$$\varrho_\alpha = m \int f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha = m n_\alpha, \quad (3.33)$$

$$v_i = \frac{1}{\varrho} \sum_{\alpha=A}^B \int m c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha \quad \text{e} \quad \varrho = \sum_{\alpha=A}^B m n_\alpha = m n, \quad (3.34)$$

$$u_i^\alpha = \frac{1}{n_\alpha} \int \xi_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha \quad \text{e} \quad \xi_i^\alpha = c_i^\alpha - v_i. \quad (3.35)$$

Além disso, nas equações de balanço anteriores foi introduzida a derivada temporal material, definida por uma derivada temporal parcial e uma parte convectiva, que se move com o gás. Para uma função arbitrária a , a respectiva derivada material corresponde a

$$\dot{a} = \frac{\partial a}{\partial t} + v_i \frac{\partial a}{\partial x_i}. \quad (3.36)$$

Para obter o balanço da densidade de massa da mistura é necessário apenas somar as equações (3.31) considerando $\alpha = A$ e $\alpha = B$

$$\dot{\varrho} + \varrho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (3.37)$$

e de maneira análoga, a soma de (3.32) para os dois constituintes conduz ao balanço da densidade de número de partículas da mistura

$$\dot{n} + n \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0. \quad (3.38)$$

Nas equações acima foi levado em conta o fato de que há apenas uma velocidade de difusão independente. Esta conclusão se baseia nas definições (3.34) e (3.35) que implicam a relação $\varrho_A u_i^A = -\varrho_B u_i^B$. Em geral, é válido afirmar que para uma mistura de N -constituintes

$$\sum_{\alpha=1}^N \varrho_\alpha u_i^\alpha = 0. \quad (3.39)$$

Nenhuma das equações de balanço da mistura, seja da densidade de massa ou da densidade de número de partículas, apresenta termo de produção. Isto se explica porque agora

a mistura é olhada como um todo e assim, se partículas A são destruídas pelas colisões diretas, novas partículas B surgem no sistema, que participando de colisões reversas acabam produzindo novamente partículas A e desta forma o número total de partículas não é alterado.

Balanço de Momento Linear: Substituindo-se ψ_α por mc_i^α em (3.30), somando-se a equação resultante para os constituintes A e B e eliminando-se a derivada material de n com o auxílio de (3.38), chega-se à equação para a densidade do momento linear da mistura

$$\rho \dot{v}_i + \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_j} = 0. \quad (3.40)$$

p_{ij} denota o tensor pressão da mistura, definido pela soma dos tensores pressão dos constituintes da mistura

$$p_{ij} = \sum_{\alpha=A}^B p_{ij}^\alpha = \sum_{\alpha=A}^B \int m \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha. \quad (3.41)$$

Um tensor pode ser decomposto numa parte que é denominada de deviante e outra que representa o traço do tensor. Assim, para p_{ij} é possível escrever

$$p_{ij} = p_{\langle ij \rangle} + \frac{1}{3} p_{rr} \delta_{ij}, \quad (3.42)$$

sendo que $p_{\langle ij \rangle}$ e p_{rr} denotam o deviante e o traço do tensor pressão, respectivamente. A pressão p do gás está relacionada com a parte em equilíbrio do traço

$$p = \frac{1}{3} p_{rr}^E = nkT = \frac{1}{3} \sum_{\alpha=A}^B \int m \xi_\alpha^2 f_\alpha^{(0)} d\mathbf{c} = \sum_{\alpha=A}^B p_\alpha, \quad (3.43)$$

sendo p_α a pressão do constituinte α da mistura.

Balanço de Energia: Na equação de transferência (3.30) inicialmente substitui-se ψ_α por $\frac{1}{2} mc_\alpha^2 + \epsilon_\alpha$, que representa a energia de uma partícula α . A seguir, soma-se a equação resultante desta operação para os dois constituintes A e B , o que conduz finalmente à equação de balanço de energia da mistura

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} nkT + \sum_{\alpha=A}^B n_\alpha \epsilon_\alpha + \frac{1}{2} \rho v^2 \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\frac{3}{2} nkT + \sum_{\alpha=A}^B n_\alpha \epsilon_\alpha + \frac{1}{2} \rho v^2 \right) v_i + q_i + p_{ji} v_j \right] = 0. \quad (3.44)$$

Na equação acima a quantidade q_i denota o fluxo de calor da mistura, que é definido pela soma dos fluxos de calor de cada constituinte e ainda de uma parcela relacionada à difusão da energia de formação dos constituintes

$$q_i = \sum_{\alpha=A}^B (q_i^\alpha + n_\alpha \epsilon_\alpha u_i^\alpha) \quad \text{com} \quad q_i^\alpha = \int \frac{1}{2} m \xi_\alpha^2 \xi_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha. \quad (3.45)$$

Para obter a equação do balanço da temperatura da mistura, é necessário eliminar as derivadas temporais de n_α , n e v_i . Isto é feito utilizando-se as equações (3.32), (3.38) e (3.40), respectivamente, o que resulta na subsequente expressão

$$\dot{T} + \frac{2}{3} \frac{1}{nk} \left(\sum_{\alpha=A}^B \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial x_i} + p_{ij} \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) = - \frac{2}{3} \frac{1}{nk} \sum_{\alpha=A}^B \int \epsilon_\alpha Q_\alpha^R d\mathbf{c}_\alpha. \quad (3.46)$$

As equações obtidas aqui diferem das equações hidrodinâmicas usuais [1, 2] apenas pela presença do termo reativo Q_α^R , que será definido posteriormente. Portanto, as equações (3.32), (3.40) e (3.46) formam o conjunto de equações de evolução macroscópicas para os campos de densidade do número de partículas parcial, de velocidade do gás e da temperatura.

3.7 Método de Chapman-Enskog

É possível encontrar na literatura diferentes abordagens para o problema que envolve um sistema gasoso sujeito a reações químicas, seja através do emprego de outras seções de choque, seja escrevendo a equação de Boltzmann de diferentes maneiras ou simplesmente adotando técnicas particulares para determinar a solução. Como citado no capítulo 1, Prigogine e Xhrouet [4], Prigogine e Mahieu [11] foram os precursores na área de teoria cinética com reações químicas, mas logo a seguir surgiram muitos outros, como Ross e Mazur [16], Ross e Pyun [18], Shizgal *et al* [19, 20, 21, 22, 71], Alexeev *et al* [50, 51] entre vários autores. Será apresentada nesta seção, a técnica de solução conhecida como método de Chapman-Enskog. Antes, porém, mostra-se como é possível classificar o problema em análise.

Alexeev, Chikhaoui e Grushin [50] propuseram uma abordagem generalizada para analisar os diferentes tipos de situações envolvendo reações químicas. Segundo esta abordagem, introduz-se um número de Knudsen específico para as interações elásticas e outro para as reativas, Kn_E e Kn_R , respectivamente. De uma maneira genérica, a equação de Boltzmann na sua forma adimensional foi escrita da seguinte maneira¹

$$\frac{\partial f_\alpha^*}{\partial t^*} + c_i^{*\alpha} \frac{\partial f_\alpha^*}{\partial x_i^*} + F_i^{*\alpha} \frac{\partial f_\alpha^*}{\partial c_i^{*\alpha}} = \frac{1}{Kn_E} \sum_{\beta=A}^B \int \left(f_\alpha^{*'} f_\beta^{*'} - f_\alpha^* f_\beta^* \right) g_{\beta\alpha}^* \sigma_{\alpha\beta}^* d\Omega^* dc_\beta^* + \frac{1}{Kn_R} Q_\alpha^{*R}. \quad (3.47)$$

Exposto assim o problema, a equação (3.47) apresenta vários tipos de situações, sendo que, a princípio, as relações entre Kn_E e Kn_R podem assumir muitos valores, representando todas as possíveis formas de interações entre um gás e os fenômenos químicos. Na prática porém, este problema possui dois casos limites interessantes:

1. **Processos Lentos:** as reações químicas somente ocorrem após um grande número de interações elásticas, $Kn_R \gg Kn_E$;
2. **Processos Rápidos:** as colisões reativas entre os constituintes podem ser tão freqüentes quanto as elásticas, $Kn_R \approx Kn_E$.

O fato do processo ser classificado como lento ou rápido² está relacionado com a probabilidade de uma colisão qualquer resultar em reação química. Quando esta probabilidade é

¹O símbolo * que aparece em (3.47) indica a forma adimensional de cada grandeza a ele associada [50, 1, 2]. O próprio número de Knudsen é uma grandeza adimensional, definido como a razão entre um livre caminho médio e um comprimento característico relativo ao escoamento do fluido. No caso específico de (3.47), foi assumido que o número de Strouhal [1] é aproximadamente igual a um.

²Esta classificação também pode ser motivada por meio do tempo característico dos diferentes processos

muito baixa, as colisões elásticas são as interações dominantes no sistema, caracterizando assim os processos lentos; enquanto que uma probabilidade próxima à metade, indica que há uma distribuição mais equilibrada entre colisões elásticas e reativas, o que se convencionou denominar de processos rápidos. Um caso no qual as interações reativas ocorrem em maior número do que as elásticas é difícil de imaginar. O problema é que a barreira formada pela energia de ativação, a qual deve ser ultrapassada para ocorrer a reação química, exclui deste processo alguns pares de partículas que colidem e não possuem a energia mínima necessária. Um outro fator impõe mais uma restrição à reação: além de ter que possuir energia superior à energia de ativação, as partículas devem também estar orientadas adequadamente no instante da colisão para que a reação se desencadeie com sucesso (conforme figura (3.2)).

A partir desta classificação, nos dois casos limites descritos acima, o termo reativo na equação de Boltzmann pode ter ordem de grandeza ou muito menor que o termo elástico ou então ser da mesma ordem. No primeiro caso, assume-se então que a integral inelástica tem a mesma ordem das derivadas que estão do lado esquerdo na equação (3.47). Isto é fundamental para o desenvolvimento da solução do problema, pois definirá de que forma os efeitos produzidos pelas reações se acoplam aos fenômenos de transporte usuais.

Para destacar a diferença de ordem de grandeza entre as integrais de colisão, introduz-se o parâmetro adimensional θ , que está relacionado com os dois possíveis números de Knudsen

$$\theta \approx \frac{\text{Kn}_E}{\text{Kn}_R}. \quad (3.48)$$

Através deste parâmetro pode-se, então, concluir que para processos lentos $\theta \ll 1$ e no caso oposto, $\theta \approx 1$. Com base em (3.47), (3.48) e nas diferenças impostas pelos dois limites de θ , as equações de Boltzmann modificadas – mas agora na forma dimensional – que descrevem estas duas situações são as seguintes [50]

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} - Q_\alpha^R = \frac{1}{\theta} \sum_{\beta=A}^B \int (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta, \quad \text{para } \text{Kn}_R \gg \text{Kn}_E \quad (3.49)$$

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} = \frac{1}{\theta} \left[\sum_{\beta=A}^B \int (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta + Q_\alpha^R \right], \quad \text{para } \text{Kn}_R \approx \text{Kn}_E. \quad (3.50)$$

Enfatiza-se aqui que o parâmetro θ é introduzido apenas para destacar as ordens de magnitude dos termos que aparecem na equação de Boltzmann [1, 2]. Sem este parâmetro, o resultado final do problema levaria em conta somente o caso no qual as reações químicas

que ocorrem dentro do sistema, pois em geral é válida a relação [1, 2]

$$\text{Kn} = \frac{\lambda}{L} = v \frac{\tau}{L},$$

sendo λ , v , τ e L o livre caminho médio, a velocidade média molecular, o tempo entre duas colisões e um comprimento macroscópico característico, respectivamente. Para os dois casos analisados neste trabalho, pode-se dizer que o tempo entre duas colisões sucessivas que desencadeiam uma reação química ou é muito grande em relação ao tempo entre duas colisões elásticas, caracterizando assim os processos conhecidos como reações lentas, ou então é da mesma ordem, justificando desta forma o termo reações rápidas.

ou colisões reativas são tão freqüentes quanto as colisões elásticas, o que definitivamente não é o único caso a analisar.

Para solucionar as equações (3.49) e (3.50) é utilizado o método de Enskog [1, 2], que consiste em expandir a função de distribuição em uma série em torno da função de distribuição local, usando o número de Knudsen como parâmetro de expansão. Neste caso, a função de distribuição f_α é expandida usando θ como parâmetro

$$f_\alpha = f_\alpha^{(0)} \left(1 + \theta \Phi_\alpha^{(1)} + \theta^2 \Phi_\alpha^{(2)} + \dots \right) = f_\alpha^{(0)} + \theta f_\alpha^{(1)} + \theta^2 f_\alpha^{(2)} + \dots, \quad (3.51)$$

sendo que as perturbações $\Phi_\alpha^{(1)}$ e $\Phi_\alpha^{(2)}$ em (3.51) estão relacionadas às segunda e terceira aproximações da função de distribuição, $f_\alpha^{(1)}$ e $f_\alpha^{(2)}$, respectivamente. Quando se admite uma solução do tipo (3.51) está se considerando que as funções $f_\alpha^{(n)}$ são uniformemente convergentes.

Como a ordem de acoplamento entre os fenômenos de transporte e as reações químicas são diferentes para os dois casos analisados, a aplicação do método de Chapman-Enskog será apresentada separadamente a seguir.

3.7.1 Processos Lentos

Para resolver a equação (3.49), supõe-se inicialmente uma expansão até a segunda ordem da perturbação da função de distribuição. Como será visto adiante, os fenômenos de transporte estão ligados com a aproximação de terceira ordem da função de distribuição, $f_\alpha^{(2)}$.

O primeiro passo do método de Chapman-Enskog consiste em substituir a expansão

$$f_\alpha = f_\alpha^{(0)} \left(1 + \theta \Phi_\alpha^{(1)} + \theta^2 \Phi_\alpha^{(2)} \right) \quad (3.52)$$

na equação de Boltzmann (3.49) e agrupar os termos de mesma ordem em θ

$$\begin{aligned} & \theta \left[\frac{\partial_0 f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + c_i \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial x_i} - \mathcal{Q}_\alpha^{(0)R} \right] + \theta^2 \left[\frac{\partial_0 f_\alpha^{(1)}}{\partial t} + \frac{\partial_1 f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + c_i \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial x_i} - \mathcal{Q}_\alpha^{(1)R} \right] \\ &= \left[\sum_{\alpha=A}^B \int \left(f_\alpha^{(0)'} f_\beta^{(0)'} - f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} \right) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta \right] \\ &+ \theta \left[\sum_{\alpha=A}^B \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha^{(1)'} + \Phi_\beta^{(1)'} - \Phi_\alpha^{(1)} - \Phi_\beta^{(1)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta \right] \\ &+ \theta^2 \left[\sum_{\alpha=A}^B \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha^{(2)'} + \Phi_\beta^{(2)'} - \Phi_\alpha^{(2)} - \Phi_\beta^{(2)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta \right. \\ &\left. + \int \sum_{\alpha=A}^B f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha^{(1)'} \Phi_\beta^{(1)'} - \Phi_\alpha^{(1)} \Phi_\beta^{(1)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta \right]. \quad (3.53) \end{aligned}$$

Na equação acima o operador derivada também foi expandido em série [1], conforme

$$\frac{\partial}{\partial t} = \sum_n \theta^n \frac{\partial_n}{\partial t} = \frac{\partial_0}{\partial t} + \theta \frac{\partial_1}{\partial t} + \dots,$$

assim como o termo reativo $\mathcal{Q}_\alpha^R$

$$\mathcal{Q}_\alpha^R = \mathcal{Q}_\alpha^{(0)R} + \theta \mathcal{Q}_\alpha^{(1)R} + \dots, \quad (3.54)$$

sendo que $\mathcal{Q}_\alpha^{(0)R}$ e $\mathcal{Q}_\alpha^{(1)R}$ devem ser determinados utilizando-se as funções de distribuição $f_\alpha^{(0)}$ e $f_\alpha^{(1)}$, respectivamente.

A partir da expressão (3.53), constrói-se a hierarquia de equações para $f_\alpha^{(0)}$, $f_\alpha^{(1)}$ e $f_\alpha^{(2)}$, bastando para isso igualar os coeficientes de ordem θ^0 , θ^1 e θ^2 , respectivamente, do lado direito e esquerdo de (3.53). Para determinar a função de distribuição de segunda ordem, $f_\alpha^{(1)}$, deve-se antes conhecer a função de primeira ordem, $f_\alpha^{(0)}$, e somente após a determinação de $f_\alpha^{(1)}$ é possível encontrar $f_\alpha^{(2)}$ e assim sucessivamente, caso a expansão vá além da terceira ordem para f_α . Depois de estabelecidas as equações para as funções de distribuição será considerado nos próximos resultados que $\theta = 1$.

Solução de Ordem Zero

A primeira aproximação para a função de distribuição $f_\alpha^{(0)}$ é obtida resolvendo-se a equação para θ^0 em (3.53)

$$0 = \sum_{\alpha=A}^B \int \left(f_\alpha^{(0)'} f_\beta^{(0)'} - f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} \right) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta, \quad (3.55)$$

cujas soluções são as funções de distribuição das velocidades de Maxwell

$$f_\alpha^{(0)} = n_\alpha \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{m\xi_\alpha^2}{2kT} \right). \quad (3.56)$$

Quando $n_\alpha = n_\alpha^{\text{eq}}$, sendo n_α^{eq} a densidade do número de partículas em equilíbrio, a função $f_\alpha^{(0)}$ caracterizará o estado de equilíbrio do sistema, regime no qual a contribuição causada pelas colisões à variação da função distribuição é nula.

Como consequência das identificações de n_α , v_i e T fornecidas pelas equações (3.33), (3.34) e (3.43) e também da definição da função de Maxwell, é válido escrever que

$$\int f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha = \int f_\alpha^{(0)} d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.57)$$

$$\sum_{\alpha=A}^B \int m c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha = \sum_{\alpha=A}^B \int m c_i^\alpha f_\alpha^{(0)} d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.58)$$

$$\sum_{\alpha=A}^B \int \left(\frac{1}{2} m c_\alpha^2 + \epsilon_\alpha \right) f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha = \sum_{\alpha=A}^B \int \left(\frac{1}{2} m c_\alpha^2 + \epsilon_\alpha \right) f_\alpha^{(0)} d\mathbf{c}_\alpha. \quad (3.59)$$

Estas equações implicam que as funções de distribuição de ordem superior a zero, ou as perturbações da função de distribuição, devem obrigatoriamente obedecer à condição

$$\int \psi_\alpha f_\alpha^{(0)} \Phi_\alpha^{(r)} d\mathbf{c}_\alpha = 0, \quad \forall r > 0$$

$$\text{para } \psi_\alpha = 1, \quad \sum_{\alpha=A}^B m c_i^\alpha, \quad \sum_{\alpha=A}^B \left(\frac{1}{2} m c_\alpha^2 + \epsilon_\alpha \right). \quad (3.60)$$

Desta forma, além de ser uma quantidade pequena e caracterizar o desvio da função de distribuição local, a perturbação $\Phi_\alpha^{(r)}$ deve também satisfazer a restrição imposta por (3.60).

Com as equações (3.10), (3.35)_b, (2.33) pode-se encontrar uma expressão que relaciona as funções de distribuição pré e pós-colisionais de Maxwell ao calor de reação

$$\frac{f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)}}{f_B^{(0)'} f_{B_1}^{(0)'}} = \left(\frac{n_A}{n_B} \right)^2 \exp(E^*), \quad (3.61)$$

e por meio de (2.25) e (2.26) estabelece-se a relação entre $f_A^{(0)}$, $f_B^{(0)'}$ e a afinidade

$$\frac{f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)}}{f_B^{(0)' } f_{B_1}^{(0)' }} = \exp \left(\frac{\mathcal{A}}{kT} \right). \quad (3.62)$$

Em equilíbrio químico, a afinidade é zero e a função de distribuição dos reagentes é a mesma que a dos produtos.

Com a identificação de $f_\alpha^{(0)}$ é possível agora passar para a análise da função de segunda ordem, $f_\alpha^{(1)}$.

Solução de Primeira Ordem

Igualando-se os coeficientes de ordem θ em (3.53) obtém-se a seguinte equação integral

$$\frac{\partial_0 f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + c_i \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial x_i} - Q_\alpha^{(0)R} = \sum_{\alpha=A}^B \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha^{(1)'} + \Phi_\beta^{(1)'} - \Phi_\alpha^{(1)} - \Phi_\beta^{(1)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta, \quad (3.63)$$

cujas soluções identificam a segunda aproximação para a função de distribuição, $f_\alpha^{(1)}$.

Analisando a equação (3.63) pode-se perceber que o lado esquerdo contém termos que dependem apenas de $f_\alpha^{(0)}$, inclusive o termo reativo, cuja primeira aproximação impõe que Q_α^R dependa apenas de $f_\alpha^{(0)}$, de acordo com a expansão (3.54). Assim, quando a forma de $Q_\alpha^{(0)R}$ for conhecida, o lado esquerdo de (3.63) será totalmente conhecido. Uma das vantagens de empregar o método de Chapman-Enskog é transformar as equações de Boltzmann iniciais, que eram integro-diferenciais não lineares, em equações integrais, o que do ponto de vista matemático é mais simples de resolver.

Os dois primeiros termos de (3.63) são obtidos através da derivação de $f_\alpha^{(0)}$, definida pela equação (3.56), em relação a t e x_i , o que resulta na expressão

$$\begin{aligned} \frac{\partial_0 f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial x_i} &= f_\alpha^{(0)} \left\{ \frac{\dot{n}_\alpha}{n_\alpha} - \left(\frac{3}{2} - \frac{m \xi_\alpha^2}{2kT} \right) \frac{\dot{T}}{T} + \frac{m}{kT} \xi_i^\alpha \dot{v}_i \right. \\ &\quad \left. + \xi_i^\alpha \left[\frac{1}{n_\alpha} \frac{\partial n_\alpha}{\partial x_i} - \left(\frac{3}{2} - \frac{m \xi_\alpha^2}{2kT} \right) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{m}{kT} \xi_j^\alpha \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.64)$$

No método de Chapman-Enskog as derivadas materiais dos campos densidade n_α , velocidade v_i e temperatura T são eliminadas com o auxílio das equações hidrodinâmicas (3.32), (3.40) e (3.46). Antes porém, deve-se também expandir nessas equações os operadores derivadas

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} = \sum_{r=0} \theta^r \frac{\partial_r n_\alpha}{\partial t}, \quad \frac{\partial v_i}{\partial t} = \sum_{r=0} \theta^r \frac{\partial_r v_i}{\partial t}, \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \sum_{r=0} \theta^r \frac{\partial_r T}{\partial t}, \quad (3.65)$$

e da mesma forma o tensor pressão, fluxo de calor e a velocidade de difusão

$$p_{ij} = p \delta_{ij} + \sum_{r=1} \theta^r p_{(ij)}^{(r)}, \quad q_i^\alpha = \sum_{r=1} \theta^r q_i^{\alpha(r)}, \quad u_i^\alpha = \sum_{r=1} \theta^r u_i^{\alpha(r)}, \quad (3.66)$$

É interessante notar que em (3.66) as primeiras aproximações para q_i^α e u_i^α são nulas, enquanto que para p_{ij} é a própria pressão. Após a substituição de (3.65) e (3.66) nas equações de balanço (3.32), (3.40) e (3.46) pode-se finalmente obter as equações procuradas. Por exemplo, coletando-se apenas os termos de ordem θ^0 , chega-se a expressões para as derivadas de ordem zero dos campos

$$\frac{\partial_0 n_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial n_\alpha v_i}{\partial x_i} = \int Q_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.67)$$

$$\frac{\partial_0 v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} = 0, \quad (3.68)$$

$$\frac{\partial_0 T}{\partial t} + v_i \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{2}{3} T \frac{\partial v_r}{\partial x_r} = -\frac{2}{3} \frac{1}{nk} \sum_{\alpha=A}^B \int \epsilon_\alpha Q_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha. \quad (3.69)$$

De maneira análoga, as derivadas de ordem um são aquelas cujo termo comum é θ^1

$$\frac{\partial_1 n_\alpha}{\partial t} = \int Q_\alpha^{(1)R} d\mathbf{c}_\alpha \quad (3.70)$$

$$\frac{\partial_1 v_i}{\partial t} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p_{(ij)}^{(1)}}{\partial x_j} = 0, \quad (3.71)$$

$$\frac{\partial_1 T}{\partial t} + \frac{2}{3} \frac{1}{nk} \left(\sum_{\alpha=A}^B \frac{\partial q_i^{\alpha(1)}}{\partial x_i} + p_{(ij)}^{(1)} \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) = -\frac{2}{3} \frac{1}{nk} \sum_{\alpha=A}^B \int \epsilon_\alpha Q_\alpha^{(1)R} d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.72)$$

Portanto, (3.67)–(3.72) correspondem às expressões finais das equações de balanço de ordem zero e um para a densidade de número parcial, velocidade e temperatura, respectivamente.

Na prática, as derivadas de ordem zero (3.67)–(3.69) são obtidas a partir da linearização das equações hidrodinâmicas, o que é simplesmente equivalente a considerar o valor em equilíbrio dos campos

$$u_i^\alpha = 0, \quad p_{ij}^\alpha = p_\alpha \delta_{ij}, \quad q_i^\alpha = 0. \quad (3.73)$$

Quando essa substituição é feita, as equações de balanço passam a ser as equações para uma mistura de fluidos de Euler, na qual não há viscosidade, condutividade térmica e difusão, ou seja, sem qualquer processo dissipativo. O processo de linearização pode ser empregado

aqui, pois se admite que o desvio da função local, Φ_α , é uma quantidade pequena. De forma análoga, para encontrar as derivadas de ordem um (3.70)–(3.72) são usadas as segundas aproximações para os campos (3.73). Neste caso, as equações assim determinadas são aquelas que caracterizam um fluido de Navier-Stokes-Fourier-Fick.

A eliminação das derivadas temporais de n_α , v_i e T com o auxílio das equações (3.67)–(3.69) leva à subsequente expressão

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial x_i} = f_\alpha^{(0)} \left\{ \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \frac{m}{kT} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} - \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{n}{n_\alpha} \xi_i^\alpha d_i^\alpha \right. \\ \left. + \left[\frac{1}{n_\alpha} \int \mathcal{Q}_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha + \frac{2}{3p} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \sum_{\beta=A}^B \int \epsilon_\beta \mathcal{Q}_\beta^{(0)R} d\mathbf{c}_\beta \right] \right\}. \quad (3.74) \end{aligned}$$

$\mathcal{S}_n^{(r)}(\mathcal{C}_\alpha^2)$ representa um polinômio de Sonine [1, 2] de base n e ordem r , cuja função geradora é dada pela relação

$$\mathcal{S}_n^{(r)}(\mathcal{C}_\alpha^2) = \sum_{k=0}^r \frac{(n+r)!}{k!(r-k)!(k+n)!} (-\mathcal{C}_\alpha^2)^k, \quad (3.75)$$

enquanto $\mathcal{C}_\alpha^2 \equiv m\xi_\alpha^2/2kT$. Assim, de acordo com (3.75), os polinômios $\mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2)$ e $\mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2)$ indicam as expressões a seguir

$$\mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) = \left(\frac{3}{2} - \frac{m\xi_\alpha^2}{2kT} \right) \quad \text{e} \quad \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) = \left(\frac{5}{2} - \frac{m\xi_\alpha^2}{2kT} \right). \quad (3.76)$$

A quantidade d_i^α que surge em (3.74) é denominada de **força generalizada de difusão** [1], definida pela relação

$$d_i^\alpha \equiv \frac{1}{p} \frac{\partial p_\alpha}{\partial x_i} - \frac{x_\alpha}{p} \frac{\partial p}{\partial x_i} \quad \text{com} \quad x_\alpha \equiv \frac{n_\alpha}{n}, \quad (3.77)$$

sendo que x_α denota a fração molar do constituinte α . Na definição (3.77) foi considerado que o sistema está livre de forças externas. Além disso, o fato das partículas possuírem a mesma massa simplifica ainda mais a força de difusão

$$d_i^A = \frac{\partial x_A}{\partial x_i} = -\frac{\partial x_B}{\partial x_i} = -d_i^B. \quad (3.78)$$

A última igualdade em (3.78) refere-se ao fato de que numa mistura binária há somente uma força de difusão linearmente independente, pois $x_A + x_B = 1$.

Os parênteses pontagudos em $\partial v_{\langle i}/\partial x_{j \rangle}$ indicam que o termo corresponde ao deviante do gradiente da velocidade, ou seja, o tensor sem o traço

$$\frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \delta_{ij}. \quad (3.79)$$

Substituindo o termo (3.74) na equação (3.63) obtém-se

$$f_\alpha^{(0)} \left\{ \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \frac{m}{kT} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} - \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{n}{n_\alpha} \xi_i^\alpha d_i^\alpha \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \left[\frac{1}{n_\alpha} \int \mathcal{Q}_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha + \frac{2}{3p} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)} (\mathcal{C}_\alpha^2) \sum_{\beta=A}^B \int \epsilon_\beta \mathcal{Q}_\beta^{(0)R} d\mathbf{c}_\beta \right] \Big\} - \mathcal{Q}_\alpha^{(0)R} = \\
& = \sum_{\beta=A}^B \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\beta^{(1)} + \Phi_\alpha^{(1)} - \Phi_\beta^{(1)} - \Phi_\alpha^{(1)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta, \quad \alpha = A, B. \quad (3.80)
\end{aligned}$$

Esta é uma equação integral linear em $\Phi_\alpha^{(1)}$: o lado direito contém a função que se deseja determinar, $\Phi_\alpha^{(1)}$, enquanto que no lado esquerdo se encontram as forças termodinâmicas responsáveis pelos fenômenos de transporte: (i) o deviante do gradiente de velocidade $\partial v_{(i)} / \partial x_j$, um tensor de segunda ordem, (ii) o gradiente de temperatura $\partial T / \partial x_i$ e a força generalizada de difusão d_i^α , ambos vetores. A outra força que não aparece explicitamente nesta expressão tem origem química. Os termos que contém $\mathcal{Q}_\alpha^{(0)R}$ são os que estão diretamente ligados às reações químicas, como será visto em detalhes nos capítulos a seguir. Ao contrário das demais, a força química é um escalar.

Assim como a função de distribuição, o desvio $\Phi_\alpha^{(1)}$ é uma função escalar. Uma vez que o lado esquerdo de (3.80) contém apenas termos lineares nas forças termodinâmicas e químicas, considera-se que a solução final para esta equação seja uma combinação linear destas forças, de tal maneira que a expressão final resulte em uma função escalar. Com base nestes argumentos, pode-se escrever como solução para Φ_α a representação que segue

$$\Phi_\alpha^{(1)} = -A_i^{\alpha(1)} \frac{\partial T}{\partial x_i} - B_{ij}^{\alpha(1)} \frac{\partial v_{(i)}}{\partial x_j} - D_i^{\alpha(1)} d_i^\alpha - E^{\alpha(1)} \mathcal{F}_q, \quad (3.81)$$

sendo que $A_i^{\alpha(1)}$ e $D_i^{\alpha(1)}$ são vetores, $B_{ij}^{\alpha(1)}$ um tensor e $E^{\alpha(1)}$ um escalar. $\mathcal{F}_q$ representa a força química, que será abordada posteriormente. Todas as novas grandezas introduzidas em (3.81), $A_i^{\alpha(1)}$, $D_i^{\alpha(1)}$, $B_{ij}^{\alpha(1)}$ e $E^{\alpha(1)}$, são funções das velocidades peculiares ξ_i^α e podem também depender dos campos densidade n_α e temperatura T .

A determinação dos coeficientes $A_i^{\alpha(1)}$, $D_i^{\alpha(1)}$, $B_{ij}^{\alpha(1)}$ e $E^{\alpha(1)}$ é obtida substituindo-se (3.81) em (3.80) e igualando-se os coeficientes das forças termodinâmicas e química do lado esquerdo e direito, operação esta que resulta no desacoplamento dos termos em (3.80). Desta forma são obtidas 4 equações integrais, uma para cada tipo de coeficiente de (3.81). Isto somente é possível porque as forças que aparecem em (3.80) ou (3.81) são independentes entre si.

O procedimento padrão [1, 2] para resolver as equações integrais consiste em multiplicar cada equação por um respectivo polinômio na velocidade peculiar ξ_i^α , lembrando que cada coeficiente em (3.81) será escrito em função desta velocidade, e então integrar a expressão final na velocidade molecular da partícula α . No caso de misturas o que se obtém é um sistema de equações para cada coeficiente, pois há mais de uma equação de Boltzmann envolvida e, portanto, mais de uma função perturbação $\Phi_\alpha^{(1)}$. Isto será mostrado em detalhes quando os casos limites da reação (3.5) forem discutidos nos capítulos a seguir. Por ora, é suficiente admitir para os propósitos desta seção que o desvio $\Phi_\alpha^{(1)}$ tem a forma (3.81).

Quando os coeficientes de (3.81) são determinados, diz-se que a solução de primeira ordem do desvio da função de distribuição é conhecida. O passo seguinte, então, é determinar a aproximação de segunda ordem.

Solução de Segunda Ordem

Para determinar $\Phi_\alpha^{(2)}$ é necessário resolver a equação para θ^2 em (3.53), que consiste na equação integral que segue

$$\begin{aligned} \frac{\partial_0 f_\alpha^{(1)}}{\partial t} + \frac{\partial_1 f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + c_i \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial x_i} - \mathcal{Q}_\alpha^{(1)R} - \sum_{\alpha=A}^B \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha^{(1)'} \Phi_\beta^{(1)'} - \Phi_\alpha^{(1)} \Phi_\beta^{(1)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta \\ = \sum_{\alpha=A}^B \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha^{(2)'} + \Phi_\beta^{(2)'} - \Phi_\alpha^{(2)} - \Phi_\beta^{(2)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta. \end{aligned} \quad (3.82)$$

Da mesma maneira que na solução de primeira ordem, no lado direito de (3.82) está a função que se deseja determinar $\Phi_\alpha^{(2)}$, enquanto que o lado esquerdo contém apenas termos envolvendo $f_\alpha^{(0)}$ e $f_\alpha^{(1)} \equiv f_\alpha^{(0)} \Phi_\alpha^{(1)}$. Lembrando que, de acordo com a ordem dos termos que definem a equação (3.53), o termo reativo $\mathcal{Q}_\alpha^{(1)R}$ deve ser determinado usando $f_\alpha \equiv f_\alpha^{(1)}$.

O procedimento empregado aqui será o mesmo da seção anterior. Inicialmente determina-se as derivadas de f_α em função das forças termodinâmicas e química

$$\frac{\partial_0 f_\alpha^{(1)}}{\partial t} + \frac{\partial_1 f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha^{(1)}}{\partial x_i} = \Phi_\alpha^{(1)} \frac{\partial_0 f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + f_\alpha^{(0)} \frac{\partial_0 \Phi_\alpha^{(1)}}{\partial t} + \frac{\partial_1 f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + c_i^\alpha \Phi_\alpha^{(1)} \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial x_i} + c_i^\alpha f_\alpha^{(0)} \frac{\partial \Phi_\alpha^{(1)}}{\partial x_i}. \quad (3.83)$$

Além das derivadas de $f_\alpha^{(0)}$ em (3.83), aparecem também derivadas de $\Phi_\alpha^{(1)}$, que através da regra da cadeia podem ser expressas como

$$\frac{\partial \Phi_\alpha^{(1)}}{\partial t} = \frac{\partial \Phi_\alpha^{(1)}}{\partial n_\alpha} \frac{\partial n_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial \Phi_\alpha^{(1)}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial \Phi_\alpha^{(1)}}{\partial v_r} \frac{\partial v_r}{\partial t}, \quad (3.84)$$

$$\frac{\partial \Phi_\alpha^{(1)}}{\partial x_i} = \frac{\partial \Phi_\alpha^{(1)}}{\partial n_\alpha} \frac{\partial n_\alpha}{\partial x_i} + \frac{\partial \Phi_\alpha^{(1)}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{\partial \Phi_\alpha^{(1)}}{\partial v_r} \frac{\partial v_r}{\partial x_i}. \quad (3.85)$$

Portanto, a substituição em (3.83) de $\Phi_\alpha^{(1)}$ pela representação (3.81) e a eliminação das derivadas temporais de $f_\alpha^{(0)}$ e $f_\alpha^{(1)}$ com o auxílio das equações (3.67)–(3.72), conduz à subsequente expressão

$$\begin{aligned} \frac{\partial_0 f_\alpha^{(1)}}{\partial t} + \frac{\partial_1 f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha^{(1)}}{\partial x_i} = \\ f_\alpha^{(0)} \left\{ \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \mathcal{F}_q \left[n_\alpha \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} + \frac{2}{3} T \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial T} + \frac{1}{3} \xi_r^\alpha \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial \xi_r^\alpha} \right] - \frac{\partial p}{\partial x_i} \mathcal{F}_q \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial \xi_i^\alpha} + \frac{n_\alpha}{p} \xi_i^\alpha \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right] \right. \\ \left. - \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} \left[\xi_i^\alpha \mathcal{F}_q \left(\frac{m}{kT} E^{\alpha(1)} \xi_j^\alpha - \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial \xi_j^\alpha} \right) + \left(\frac{B_{ij}^{\alpha(1)}}{n_\alpha} + \frac{\partial B_{ij}^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right) \int \mathcal{Q}_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{2}{3p} \left(B_{ij}^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)} (C_\alpha^2) - T \frac{\partial B_{ij}^{\alpha(1)}}{\partial T} \right) \sum_{\alpha=A}^B \int \epsilon_\alpha \mathcal{Q}_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha \right] \right. \\ \left. - d_i^\alpha \left[-\nu_\alpha n \xi_i^\alpha \mathcal{F}_q \left(\frac{E^{\alpha(1)}}{n_\alpha} + \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right) + \left(\frac{D_i^{\alpha(1)}}{n_\alpha} + \frac{\partial D_i^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right) \int \mathcal{Q}_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2}{3p} \left(D_i^{\alpha(1)} S_{1/2}^{(1)} (C_\alpha^2) - T \frac{\partial D_i^{\alpha(1)}}{\partial T} \right) \sum_{\alpha=A}^B \int \epsilon_\alpha Q_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha \Bigg] \\
& + \frac{\partial T}{\partial x_i} \left[\frac{1}{T} \xi_i^\alpha \mathcal{F}_q \left(S_{1/2}^{(1)} (C_\alpha^2) E^{\alpha(1)} + n_\alpha \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} - T \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial T} \right) - \left(\frac{A_i^{\alpha(1)}}{n_\alpha} + \frac{\partial A_i^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right) \int Q_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha \right. \\
& \quad \left. - \frac{2}{3p} \left(A_i^{\alpha(1)} S_{1/2}^{(1)} (C_\alpha^2) - T \frac{\partial A_i^{\alpha(1)}}{\partial T} \right) \sum_{\alpha=A}^B \int \epsilon_\alpha Q_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha \right] \\
& - \mathcal{F}_q \left[\left(\frac{E^{\alpha(1)}}{n_\alpha} + \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right) \int Q_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha + \frac{2}{3p} \left(E^{\alpha(1)} S_{1/2}^{(1)} (C_\alpha^2) - T \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial T} \right) \sum_{\alpha=A}^B \int \epsilon_\alpha Q_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha \right] \\
& \quad + \frac{1}{n_\alpha} \int Q_\alpha^{(1)R} d\mathbf{c}_\alpha + \frac{2}{3p} S_{1/2}^{(1)} (C_\alpha^2) \sum_{\alpha=A}^B \int \epsilon_\alpha Q_\alpha^{(1)R} d\mathbf{c}_\alpha \Bigg\}. \tag{3.86}
\end{aligned}$$

Para obter a expressão acima foram desprezados todos os termos relacionados a produtos entre duas forças de origem termodinâmica e apenas os termos que envolvem de alguma maneira a força química ou a reação química foram considerados. A justificativa para tal procedimento está no fato de que o interesse aqui é determinar a aproximação de terceira ordem para a função de distribuição, conhecida como **solução de Burnett** [1, 2], que diz respeito exclusivamente à interação entre os processos químicos e os fenômenos de transporte convencionais. Portanto, não serão calculados neste trabalho os coeficientes de transporte de segunda ordem relacionados exclusivamente às forças termodinâmicas.

Para construir a equação final para a perturbação de segunda ordem $\Phi_\alpha^{(2)}$ é necessário substituir (3.86) em (3.82), considerando agora a representação $\Phi_\alpha^{(1)}$ dada por (3.81). Quando isto é feito obtém-se então a equação integral linear para $\Phi_\alpha^{(2)}$, que no final apresenta a mesma forma de (3.80), acrescida apenas de mais termos. Assim, da mesma maneira como foi sugerida a representação (3.81), deve-se procurar construir uma solução para $\Phi_\alpha^{(2)}$ que seja uma combinação escalar de todas as forças envolvidas na equação integral.

Através da observação apenas de (3.86) verifica-se que além da força química $\mathcal{F}_q$ e das três forças termodinâmicas, que são o gradiente da velocidade, a força generalizada de difusão e o deviante da velocidade, que já estavam presentes na solução de primeira ordem, há duas novas forças a se considerar nesta aproximação: (i) o divergente da velocidade $\partial v_r / \partial x_r$, um escalar e (ii) o gradiente da pressão $\partial p / \partial x_i$, um vetor. Assim, a representação adotada para $\Phi_\alpha^{(2)}$ tem a seguinte forma

$$\Phi_\alpha^{(2)} = -A_i^{\alpha(2)} \frac{\partial T}{\partial x_i} \mathcal{F}_q - B_{ij}^{\alpha(2)} \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_{j)}} \mathcal{F}_q - D_i^{\alpha(2)} d_i^\alpha \mathcal{F}_q - F^\alpha \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \mathcal{F}_q - H_i^\alpha \frac{\partial p}{\partial x_i} \mathcal{F}_q - E^{\alpha(2)} \mathcal{F}_q, \tag{3.87}$$

sendo que F^α e H_i^α são funções escalar e vetorial, respectivamente, que dependem da velocidade peculiar, da densidade do número de partículas e da temperatura, da mesma forma que os demais coeficientes de (3.87). Não há indicação da ordem nos coeficientes F^α e H_i^α pois eles não aparecem na solução de primeira ordem, não havendo necessidade de distingui-los.

O próximo passo consiste em substituir (3.87) na equação integral para $\Phi_\alpha^{(2)}$ e depois igualar os coeficientes das forças termodinâmicas e química de cada lado da equação, ou

seja, desacoplar os termos relacionados às diferentes forças. Esta operação resulta em 6 equações integrais, uma para cada coeficiente de (3.87).

Como será visto adiante, estas equações integrais serão resolvidas através da multiplicação de cada equação integral resultante por um respectivo polinômio na velocidade peculiar ξ_i^α e depois pela integração da expressão final na velocidade molecular da partícula α . Isto possibilita obter um conjunto de equações para cada coeficiente na representação para $\Phi_\alpha^{(2)}$, fechando assim a solução do problema. Quando as soluções para $\Phi_\alpha^{(1)}$ e $\Phi_\alpha^{(2)}$ são determinadas, a função de distribuição (3.52) finalmente torna-se conhecida, possibilitando assim analisar todas as características macroscópicas do sistema estudado, como por exemplo o comportamento dos coeficientes de transporte.

3.7.2 Processos Rápidos

Quando são os processos rápidos que estão sob análise, a situação do ponto de vista matemático é mais simples se comparada ao problema anterior. O fato de considerar as integrais elásticas e reativas de mesma ordem de grandeza acaba provocando um acoplamento direto entre os fenômenos de origem química e os fenômenos de transporte usuais. Esta situação se traduz no fato de que agora é necessário conhecer apenas a segunda aproximação para a função de distribuição a fim de obter informações sobre a interação gás-reação química, ao contrário dos sistemas químicos lentos, para os quais somente a partir da terceira aproximação é possível ter este tipo de informação.

Para resolver a equação (3.50) toma-se inicialmente a expansão até a segunda ordem para a função de distribuição

$$f_\alpha = f_\alpha^{(0)} (1 + \Phi_\alpha^{(1)}) = f_\alpha^{(0)} + f_\alpha^{(1)}, \quad (3.88)$$

cujas soluções de ordem zero é idêntica à obtida anteriormente, definida pela relação (3.56). A função de primeira ordem $f_\alpha^{(1)}$ é determinada resolvendo-se a equação integral

$$\frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial x_i} - Q_\alpha^{(0)R} = \sum_{\beta=A}^B \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\beta'^{(1)} + \Phi_\alpha'^{(1)} - \Phi_\beta^{(1)} - \Phi_\alpha^{(1)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta + Q_\alpha^{(1)R}, \quad (3.89)$$

sendo que os termos que aparecem no lado esquerdo são funções exclusivas de $f_\alpha^{(0)}$ e, portanto, são todos conhecidos, inclusive as derivadas de $f_\alpha^{(0)}$, que já foram determinadas em (3.74). Assim, a equação final para Φ_α tem a forma que segue

$$\begin{aligned} & f_\alpha^{(0)} \left\{ \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \frac{m}{kT} \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_{j)}} - \xi_i^\alpha S_{3/2}^{(1)} (C_\alpha^2) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{n}{n_\alpha} \xi_i^\alpha d_i^\alpha \right. \\ & \left. + \left[\frac{1}{n_\alpha} \int Q_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha + \frac{2}{3p} S_{1/2}^{(1)} (C_\alpha^2) \sum_{\beta=A}^B \int \epsilon_\beta Q_\beta^{(0)R} d\mathbf{c}_\beta \right] \right\} - Q_\alpha^{(0)R} = \\ & = \sum_{\beta=A}^B \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\beta'^{(1)} + \Phi_\alpha'^{(1)} - \Phi_\beta^{(1)} - \Phi_\alpha^{(1)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta + Q_\alpha^{(1)R}, \quad \alpha = A, B. \quad (3.90) \end{aligned}$$

O que realmente diferencia este caso do anterior, caracterizado pela equação (3.80), é apenas o lado direito, onde há mais uma integral reativa³ para $\Phi_\alpha^{(1)}$, além da elástica que é comum às duas situações. Mas, segundo o método de Chapman-Enskog o que determina a forma do desvio da função de distribuição são as forças termodinâmicas e química que se encontram no lado esquerdo da equação integral. Por esta razão, será adotada também aqui uma solução do mesmo tipo que (3.81)

$$\Phi_\alpha^{(1)} = -A_i^{\alpha(1)} \frac{\partial T}{\partial x_i} - B_{ij}^{\alpha(1)} \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_{j)}} - D_i^{\alpha(1)} d_i^\alpha - E^{\alpha(1)} \mathcal{F}_q. \quad (3.91)$$

Tanto as propriedades dos coeficientes de $\Phi_\alpha^{(1)}$ assim como o procedimento para encontrá-los são os mesmos já descritos anteriormente.

Esta etapa encerra a descrição teórica do método utilizado para estudar sistemas gasosos sujeitos a reações químicas. Nos capítulos subseqüentes serão aplicados os dois procedimentos analisados nesta seção para estudar as possíveis situações a que pode estar submetida a reação simétrica⁴ (3.5). A identificação da forma do termo reativo e dos coeficientes de cada desvio da função distribuição serão enfim expostos detalhadamente, assim como a análise do comportamento dos fenômenos de transporte.

³Uma análise da equação (3.90) mostra que a presença no lado direito uma integral reativa $Q_\alpha^{(1)R}$ de mesma ordem que a integral elástica é o que caracteriza o acoplamento direto entre os fenômenos químicos e de transporte, que é o resultado da ação das forças que se encontram no lado esquerdo. Portanto, uma função de segunda ordem como $f_\alpha^{(1)}$ já é suficiente para descrever esta interação.

⁴Reações que envolvem isômeros constituem um exemplo de reações simétricas. O gás 2-butenos possui duas formas isoméricas, que reagem conforme *cis* - 2 - buteno $\rightleftharpoons$ *trans* - 2 - buteno. Há ainda, por exemplo, a isomerização do ciclopropano para propeno (ou propileno) *ciclo* - $C_3H_6 \rightarrow CH_3CH = CH_2$ e a formação da uréia a partir do cianato de amônia $NH_4CNO \rightarrow NH_2CONH_2$, cujas reações podem ser consideradas simétricas.

Capítulo 4

Processos Próximos ao Estado de Equilíbrio Químico

A primeira aplicação da teoria será desenvolvida neste capítulo, no qual se analisa uma mistura binária que se encontra na etapa final das reações. Será empregada a aproximação de segunda ordem para a função de distribuição, a qual deve satisfazer a equação (3.90). Após a determinação do desvio da função de distribuição, todos os coeficientes de transporte, assim como a taxa de reação, são calculados e analisados.

4.1 Reações Rápidas

Entre as diferentes e possíveis situações a que o gás ou mistura de gases pode estar sendo submetido, será analisado aqui um sistema gasoso que se encontra muito próximo do estado de equilíbrio químico. Pode-se imaginar que esta situação específica somente ocorre após o sistema estar interagindo durante algum tempo, suficiente para que depois de muitas interações, a evolução do sistema aproxime-o então do estado de equilíbrio químico. Para que isso seja possível, supõe-se que a frequência de colisões do tipo reativa entre os constituintes é significativa, pois são estas as colisões responsáveis pela dinâmica do estado químico do sistema. Todas as reações que se encaixam nesta situação são denominadas de **reações rápidas** [50, 72], devido ao fato das ordens de grandeza das frequências de colisões elásticas e não-elásticas serem comparáveis.

O sistema a ser investigado consiste de uma mistura de gases composta por dois constituintes A e B , que não possuem estrutura interna e que reagem reversivelmente conforme



Este sistema será, então, analisado sob a perspectiva de se encontrar no estado final da reação química [66], ou seja, muito próximo ao estado de equilíbrio químico. A equação de Boltzmann que caracteriza este processo e que deve ser resolvida é aquela definida por (3.90).

4.2 O Termo Reativo

Para a reação reversível (4.1) o termo reativo é exatamente aquele definido em (3.26). A motivação para construir tal termo consistiu em observar que o encontro entre constituintes do tipo A destrói partículas A no espaço de fase, enquanto as colisões entre constituintes B cria novas partículas A neste mesmo espaço.¹ Portanto, a variação do número de constituintes $\alpha = A, B$ provocada pelas colisões reativas deve ser uma combinação da criação e destruição de partículas

$$\mathcal{Q}_\alpha^R = \int \left(f'_\gamma f'_{\gamma_1} - f_\alpha f_{\alpha_1} \right) g_\alpha \sigma_\alpha^* d\Omega d\mathbf{c}_{\alpha_1}, \quad \alpha, \gamma = A, B \quad \text{e} \quad \gamma \neq \alpha. \quad (4.2)$$

Essa integral reativa pode ser expandida em uma série conforme (3.54), bastando para isso substituir (3.88) em (4.2). A primeira aproximação deste termo é obtida quando se considera f_α igual à função de Maxwell $f_\alpha^{(0)}$

$$\mathcal{Q}_A^{(0)R} = \int \left(f_B^{(0)} f_{B_1}^{(0)} - f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)} \right) g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}_{A_1}, \quad (4.3)$$

para o caso de estar se examinando $\alpha = A$. A substituição de (3.62) em (4.3) conduz à seguinte expressão

$$\mathcal{Q}_A^{(0)R} = - \left[1 - \exp \left(-\frac{\mathcal{A}}{kT} \right) \right] \int f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)} g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}_{A_1}. \quad (4.4)$$

O termo entre colchetes em (4.4) define o grau de desvio do estado do gás do estado de equilíbrio químico. De fato, este termo corresponde a uma força de origem química, denotada por $\mathcal{F}_q$ e desempenha um papel tal qual o gradiente de temperatura ou o deviante da velocidade, por exemplo, que são forças termodinâmicas usuais no estudo dos fenômenos de transporte. É justamente a afinidade a grandeza que fornece informações sobre o estado do sistema. No caso do sistema se encontrar próximo ao equilíbrio químico, condição na qual a diferença entre os potenciais químicos dos reagentes e produtos é muito pequena, a afinidade também é pequena, conforme (2.12), assim como a própria força química. Portanto, para uma situação na qual o gás ou a mistura de gases já atingiu o estado final dos processos químicos, a afinidade se aproxima de zero e por esta razão vale a subsequente relação para a força química

$$\mathcal{F}_q \equiv 1 - \exp \left(-\frac{\mathcal{A}}{kT} \right) \approx \frac{\mathcal{A}}{kT}, \quad \text{se} \quad \frac{|\mathcal{A}|}{kT} \ll 1. \quad (4.5)$$

A relação (4.5) diz respeito ao valor mínimo que a força química pode atingir, sendo que na aproximação considerada aqui a relação entre força e afinidade é linear. Portanto, no caso da afinidade tender a zero, a força química também tenderá. Obviamente esta força possui um valor máximo, que será discutido em detalhes nos próximos capítulos, quando os processos lentos serão abordados.

¹Sob outro ponto de vista, pode-se afirmar também, que o encontro entre constituintes do tipo A cria novas partículas B no espaço de fase, enquanto a colisão entre constituintes B destrói partículas B neste mesmo espaço.

A segunda aproximação para a integral (4.2) é obtida substituindo-se f_α pela função de distribuição de segunda ordem, $f_\alpha^{(1)} \equiv f_\alpha^{(0)} \Phi_\alpha^{(1)}$

$$\mathcal{Q}_A^{(1)R} = \int f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)} \left(\Phi_B'^{(1)} + \Phi_{B_1}'^{(1)} - \Phi_A^{(1)} - \Phi_{A_1}'^{(1)} \right) g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}_{A_1}. \quad (4.6)$$

Cabe destacar aqui, que essa relação foi devidamente linearizada, sendo que o produto entre desvios da função de distribuição não foi considerado nesse cálculo. Ao contrário do termo de ordem zero, expressão (4.4), que está relacionado exclusivamente à força química, a integral (4.6), a princípio, inclui também as forças termodinâmicas além da química, pois o termo $\Phi_\alpha^{(1)}$ foi expresso em (3.81) como uma combinação escalar de todas as forças.

Um procedimento idêntico é empregado para determinar tanto $\mathcal{Q}_B^{(0)R}$ como $\mathcal{Q}_B^{(1)R}$ e as expressões finais para estas integrais são

$$\mathcal{Q}_B^{(0)R} = \mathcal{F}_q \int f_B^{(0)} f_{B_1}^{(0)} g_B \sigma_B^* d\Omega d\mathbf{c}_{B_1}, \quad (4.7)$$

$$\mathcal{Q}_B^{(1)R} = \int f_B^{(0)} f_{B_1}^{(0)} \left(\Phi_A'^{(1)} + \Phi_{A_1}'^{(1)} - \Phi_B^{(1)} - \Phi_{B_1}'^{(1)} \right) g_B \sigma_B^* d\Omega d\mathbf{c}_{B_1}, \quad (4.8)$$

lembrando que a força química em (4.7) tem o mesmo valor que o limite² de (4.5), ou seja, $\mathcal{F}_q = \mathcal{A}/kT$.

Com a identificação tanto do termo reativo quanto da força química é possível passar para o cálculo dos termos que contêm $\mathcal{Q}_\alpha^{(0)R}$ e que apenas aparecem de forma indicada tanto nas equações de balanço deduzidas no capítulo 3, (3.67)–(3.69), quanto na equação integral a ser resolvida, relação (3.90).

4.3 Termos de Produção

Ao inspecionar o lado direito das equações de balanço da densidade do número de partículas parcial (3.32) e o de temperatura (3.46) pode-se perceber que esses balanços possuem produção diferente de zero. É possível concluir também, que as produções que estão indicadas têm origem química, estando diretamente relacionadas à integral reativa.

Com relação ao balanço de densidade do número de partículas, a produção foi definida simplesmente como a integral do próprio termo reativo sobre o espaço de velocidade do constituinte

$$\int \mathcal{Q}_\alpha^R d\mathbf{c}_\alpha = \int \left(f_\gamma' f_{\gamma_1}' - f_\alpha f_{\alpha_1} \right) g_\alpha \sigma_\alpha^* d\Omega d\mathbf{c}_{\alpha_1} d\mathbf{c}_\alpha. \quad (4.9)$$

²De fato, ao calcular a integral (4.5), chega-se à expressão

$$\mathcal{Q}_B^{(0)R} = - \left[1 - \exp \left(\frac{\mathcal{A}}{kT} \right) \right] \int f_B^{(0)} f_{B_1}^{(0)} g_B \sigma_B^* d\Omega d\mathbf{c}_{B_1},$$

cujo limite para sistemas próximos ao equilíbrio químico é

$$\mathcal{Q}_B^{(0)R} = \frac{\mathcal{A}}{kT} \int f_B^{(0)} f_{B_1}^{(0)} g_B \sigma_B^* d\Omega d\mathbf{c}_{B_1}.$$

Seguindo a mesma linha de considerar aproximações sucessivas, a aproximação de ordem zero dessa produção é obtida ao se inserir a função de Maxwell no lugar de f_α , o que equivale a simplesmente integrar a equação (4.4), no caso de se analisar a produção relacionada ao constituinte $\alpha = A$

$$\int \mathcal{Q}_A^{(0)R} d\mathbf{c}_A = -\mathcal{F}_q \int f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)} g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}_{A_1} d\mathbf{c}_A, \quad (4.10)$$

cujas integração conduz ao resultado que segue

$$\int \mathcal{Q}_A^{(0)R} d\mathbf{c}_A = -4 n_A^2 d_R^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\varepsilon_d^*} \mathcal{F}_q. \quad (4.11)$$

As grandezas d_R e ε_d^* correspondem respectivamente ao diâmetro reativo e à energia de ativação adimensional para a reação direta $A + A \rightarrow B + B$. Da mesma forma, pode-se calcular a integral reativa para o constituinte B

$$\int \mathcal{Q}_B^{(0)R} d\mathbf{c}_B = 4 n_B^2 d_R^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\varepsilon_r^*} \mathcal{F}_q, \quad (4.12)$$

sendo que ε_r^* é a energia de ativação adimensional para a reação reversa $A + A \leftarrow B + B$.

Para obter o balanço total da densidade de número de partículas as respectivas equações parciais foram simplesmente somadas. Na ocasião, chamou-se a atenção para o fato de que esta equação não apresentava um termo de produção, uma vez que no caso de se considerar o sistema como um todo não havia adição nem perda de partículas para a vizinhança. A equação estequiométrica também deixa claro que ao mesmo tempo que uma partícula é destruída pela reação, outra é produzida. Assim, a soma das relações (4.11) e (4.12) deve ser nula

$$\int \mathcal{Q}_A^{(0)R} d\mathbf{c}_A + \int \mathcal{Q}_B^{(0)R} d\mathbf{c}_B = 4 n_B^2 d_R^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{n_A^2}{n_B^2} e^{\varepsilon_r^* - \varepsilon_d^*} + 1 \right) e^{-\varepsilon_r^*} \mathcal{F}_q. \quad (4.13)$$

De fato, (4.13) representa uma soma cujo resultado é zero, pois como cada termo está multiplicado pela força química, numa teoria linear admite-se que as densidades indicadas em (4.13) sejam aproximadas por seus valores em equilíbrio. Quando isto é feito, o termo dentro dos parênteses se anula, pois

$$\left(\frac{n_A^{\text{eq}}}{n_B^{\text{eq}}} \right)^2 e^{\varepsilon_r^* - \varepsilon_d^*} = \left(\frac{n_A^{\text{eq}}}{n_B^{\text{eq}}} \right)^2 e^{E^*} \equiv 1. \quad (4.14)$$

As relações (4.11) e (4.12) estão diretamente ligadas à equação de Arrhenius [65]

$$\kappa_d^{(0)} = 4 d_R^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\varepsilon_d^*} \quad \text{e} \quad \kappa_r^{(0)} = 4 d_R^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\varepsilon_r^*}. \quad (4.15)$$

$\kappa_d^{(0)}$ e $\kappa_r^{(0)}$ definem as constantes da taxa de reação direta e reversa em equilíbrio, respectivamente. A parcela que contém a exponencial da energia de ativação em (4.15) é interpretada como a fração de constituintes que possui energia mínima para participar da reação química.

A relação (4.13) implica que em equilíbrio químico a taxa de reação direta é igual à taxa de reação reversa, $(n_A^{\text{eq}})^2 \kappa_d^{(0)} = (n_B^{\text{eq}})^2 \kappa_r^{(0)}$. Essa igualdade é conhecida como **princípio do balanço detalhado** [73, 68]. Uma outra consequência do equilíbrio químico é que a velocidade das reações diretas é exatamente a mesma que a das reações reversas.

A produção do balanço de temperatura (3.46) é composta pela soma de dois termos, cuja integração, com o auxílio de (4.11), (4.14) e (4.15), conduz ao resultado

$$-\frac{2}{3} \frac{1}{nk} \left(\int \epsilon_A \mathcal{Q}_A^{(0)\text{R}} d\mathbf{c}_A + \int \epsilon_B \mathcal{Q}_B^{(0)\text{R}} d\mathbf{c}_B \right) = \frac{1}{3} \frac{E}{nk} n_A^2 \kappa_d^{(0)}. \quad (4.16)$$

Portanto, a produção do balanço de temperatura para o sistema em análise depende diretamente do calor de reação da mistura E .

No caso específico do sistema estudado neste capítulo, a equação a ser resolvida, (3.90), requer somente a identificação dos termos de produção de ordem zero, uma vez que para obtê-la foram utilizadas equações de balanço de ordem zero, (3.67)–(3.69), que envolvem termos constituídos por $\mathcal{Q}_\alpha^{(0)\text{R}}$.

4.4 A Solução de Primeira Ordem

Após a determinação das integrais reativas (4.4) e (4.16) é possível escrever a equação integral para $\Phi_\alpha^{(1)}$ (3.90) na sua forma completa, incluindo o termo reativo e todas as forças responsáveis por levar o sistema para um estado afastado do equilíbrio

$$\begin{aligned} & f_\alpha^{(0)} \left\{ \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \frac{m}{kT} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} - \xi_i^\alpha \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{n}{n_\alpha} \xi_i^\alpha d_i^\alpha \right. \\ & + \left[-n_\alpha^2 \kappa_d^{(0)} \left(-\frac{\nu_\alpha}{n_\alpha} + \frac{E}{3p} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \right) - \nu_\alpha \int f_{\alpha_1}^{(0)} g_\alpha \sigma_\alpha^* d\Omega d\mathbf{c}_{\alpha_1} \right] \mathcal{F}_q \Big\} = \\ & = \sum_{\beta=A}^B \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} \left(\Phi_\beta'^{(1)} + \Phi_\alpha'^{(1)} - \Phi_\beta^{(1)} - \Phi_\alpha^{(1)} \right) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta \\ & + \int f_\alpha^{(0)} f_{\alpha_1}^{(0)} \left(\Phi_\gamma'^{(1)} + \Phi_{\gamma_1}'^{(1)} - \Phi_\alpha^{(1)} - \Phi_{\alpha_1}^{(1)} \right) g_\alpha \sigma_\alpha^* d\Omega d\mathbf{c}_{\alpha_1}, \quad \alpha, \gamma = A, B \text{ e } \gamma \neq \alpha. \end{aligned} \quad (4.17)$$

A representação proposta para $\Phi_\alpha^{(1)}$ é aquela introduzida em (3.91), ou seja, uma combinação escalar de todas as forças que aparecem em (4.17)

$$\Phi_\alpha^{(1)} = -A_i^{\alpha(1)} \frac{\partial T}{\partial x_i} - B_{ij}^{\alpha(1)} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} - D_i^{\alpha(1)} d_i^A - E^{\alpha(1)} \mathcal{F}_q. \quad (4.18)$$

Para determinar $A_i^{\alpha(1)}$, $B_{ij}^{\alpha(1)}$, $D_i^{\alpha(1)}$ e $E^{\alpha(1)}$ supõe-se que esses coeficientes possam ser expandidos em séries convergentes, usando como base para expansão os polinômios de Sonine das velocidades peculiares

$$A_i^{\alpha(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n^\alpha \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \frac{1}{T}, \quad (4.19)$$

$$B_{ij}^{\alpha(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} b_n^{\alpha} \mathcal{S}_{5/2}^{(n)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \xi_{\langle i}^{\alpha} \xi_{j \rangle}^{\alpha} \frac{m}{kT}, \quad (4.20)$$

$$D_i^{\alpha(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} d_n^{\alpha} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \xi_i^{\alpha}, \quad (4.21)$$

$$E^{\alpha(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} e_n^{\alpha} \mathcal{S}_{1/2}^{(n)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2). \quad (4.22)$$

Os novos coeficientes que aparecem nas expansões (4.19)–(4.22), a_n^{α} , b_n^{α} , d_n^{α} e e_n^{α} , independem da velocidade ξ_i^{α} , sendo funções apenas da densidade n_{α} e da temperatura T . A soma infinita em cada expansão indica que este é um método de aproximações sucessivas para cada coeficiente que compõe o desvio da função de distribuição. Neste trabalho não serão considerados os infinitos coeficientes representados nas expansões (4.19)–(4.22), mas apenas as primeiras aproximações não-nulas, as quais representam de fato os principais termos dessas expansões.

A restrição imposta por (3.60) leva a importantes e úteis relações para os primeiros coeficientes de (4.19)–(4.22)

$$a_0^B = -\frac{n_A}{n_B} a_0^A, \quad d_0^B = -\frac{n_A}{n_B} d_0^A, \quad e_0^{\alpha} = 0, \quad e_1^B = -\frac{n_A}{n_B} e_1^A. \quad (4.23)$$

Com base em (4.23)_c e nas expansões (4.19)–(4.22), considera-se a seguinte expressão para a primeira aproximação do desvio $\Phi_{\alpha}^{(1)}$

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha}^{(1)} = & - \sum_{n=0}^1 a_n^{\alpha} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \xi_i^{\alpha} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} - b_0^{\alpha} \mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \xi_{\langle i}^{\alpha} \xi_{j \rangle}^{\alpha} \frac{m}{kT} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} \\ & - \sum_{n=0}^1 d_n^{\alpha} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \xi_i^{\alpha} d_i^A - e_1^{\alpha} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \mathcal{F}_q. \end{aligned} \quad (4.24)$$

O primeiro passo para determinar os coeficientes a_0^{α} , a_1^{α} , b_0^{α} , d_0^{α} , d_1^{α} e e_1^{α} consiste em substituir (4.24) em (4.17) e então igualar os termos de mesma força, seja de origem termodinâmica ou química. O resultado desta operação conduz a um conjunto de equações integrais lineares para cada coeficiente de (4.24):

$$\begin{aligned} -\xi_{\langle i}^{\alpha} \xi_{j \rangle}^{\alpha} f_{\alpha}^{(0)} = & \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_E \left[b_0^{\alpha} \mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \xi_{\langle i}^{\alpha} \xi_{j \rangle}^{\alpha} ; b_0^{\beta} \mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_{\beta}^2) \xi_{\langle i}^{\beta} \xi_{j \rangle}^{\beta} \right] \\ & + \mathbf{I}_R \left[b_0^{\gamma} \mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_{\gamma}^2) \xi_{\langle i}^{\gamma} \xi_{j \rangle}^{\gamma} ; b_0^{\alpha} \mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \xi_{\langle i}^{\alpha} \xi_{j \rangle}^{\alpha} \right], \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \xi_i^{\alpha} f_{\alpha}^{(0)} = & \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_E \left[\sum_{n=0}^1 a_n^{\alpha} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \xi_i^{\alpha} ; \sum_{n=0}^1 a_n^{\beta} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_{\beta}^2) \xi_i^{\beta} \right] \\ & + \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 a_n^{\gamma} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_{\gamma}^2) \xi_i^{\gamma} ; \sum_{n=0}^1 a_n^{\alpha} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \xi_i^{\alpha} \right], \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} \nu_{\alpha} \frac{n}{n_{\alpha}} \xi_i^{\alpha} f_{\alpha}^{(0)} = & \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_E \left[\sum_{n=0}^1 d_n^{\alpha} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \xi_i^{\alpha} ; \sum_{n=0}^1 d_n^{\beta} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_{\beta}^2) \xi_i^{\beta} \right] \\ & + \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 d_n^{\gamma} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_{\gamma}^2) \xi_i^{\gamma} ; \sum_{n=0}^1 d_n^{\alpha} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \xi_i^{\alpha} \right], \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned}
& \left[n_{\alpha}^2 \kappa_d^{(0)} \left(-\frac{\nu_{\alpha}}{n_{\alpha}} + \frac{E}{3p} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \right) + \nu_{\alpha} \int f_{\alpha 1}^{(0)} g_{\alpha} \sigma_{\alpha}^* d\Omega d\mathbf{c}_{\alpha 1} \right] f_{\alpha}^{(0)} \\
&= \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_E \left[\mathbf{e}_1^{\alpha} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) ; \mathbf{e}_1^{\beta} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_{\beta}^2) \right] + \mathbf{I}_R \left[\mathbf{e}_1^{\gamma} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_{\gamma}^2) ; \mathbf{e}_1^{\alpha} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \right], \quad (4.28)
\end{aligned}$$

sendo que tanto α como γ podem representar o constituinte A ou B , mas com a condição que $\gamma \neq \alpha$. Nas equações anteriores foram introduzidas notações simplificadas para os termos que envolvem as integrais elásticas e reativas, conforme a convenção subsequente:

$$\mathbf{I}_E[\psi_{\alpha} ; \phi_{\beta}] \equiv \int f_{\alpha}^{(0)} f_{\beta}^{(0)} (\psi'_{\alpha} + \phi'_{\beta} - \psi_{\alpha} - \phi_{\beta}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_{\beta}, \quad (4.29)$$

$$\mathbf{I}_R[\phi_{\gamma} ; \psi_{\alpha}] \equiv \int f_{\alpha}^{(0)} f_{\alpha 1}^{(0)} (\phi'_{\gamma} + \phi'_{\gamma 1} - \psi_{\alpha} + \psi_{\alpha 1}) g_{\alpha} \sigma_{\alpha}^* d\Omega d\mathbf{c}_{\alpha 1}. \quad (4.30)$$

Após o estabelecimento das equações integrais (4.25)-(4.28), multiplica-se cada equação integral por um determinado polinômio de Sonine $\mathcal{S}_n^{(r)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2)$ e efetua-se então a integração das equações resultantes na velocidade molecular $\mathbf{c}_{\alpha}$. Os coeficientes da função $\Phi_{\alpha}^{(1)}$ são finalmente determinados ao se resolver o conjunto de equações algébricas para cada tipo de coeficiente. Especificamente é utilizado o seguinte procedimento:

- i) A equação (4.25) é multiplicada pelo polinômio $\mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \xi_{\langle i}^{\alpha} \xi_{j \rangle}^{\alpha}$ e depois de integrada obtém-se um sistema de duas equações para os coeficientes $\mathbf{b}_0^A$ e $\mathbf{b}_0^B$.
- ii) Para determinar os 4 coeficientes $\mathbf{a}_0^A$, $\mathbf{a}_0^B$, $\mathbf{a}_1^A$ e $\mathbf{a}_1^B$, a equação (4.26) é multiplicada duas vezes. Primeiro por $\mathcal{S}_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_i^{\alpha}$ e depois pelo polinômio $\mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2) \xi_i^{\alpha}$. As três equações resultantes juntamente com a restrição (4.23)_a imposta para $\Phi_{\alpha}^{(1)}$ formam um sistema de 4 equações para os coeficientes $\mathbf{a}_n^{\alpha}$.
- iii) O mesmo procedimento adotado anteriormente é repetido para a equação integral (4.27). Neste caso também é obtido um sistema de 4 equações para os coeficientes $\mathbf{d}_n^{\alpha}$.
- iv) Multiplica-se (4.28) por $\mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_{\alpha}^2)$ e após a integração, subtrai-se a equação encontrada para o constituinte B daquela para A . A equação resultante dessa subtração e a condição (4.23)_d formam o sistema de duas equações para $\mathbf{e}_1^A$ e $\mathbf{e}_1^B$.

No apêndice A são apresentados os resultados finais das integrações descritas aqui. Por questões de espaço, não será mostrada a expressão final de cada coeficiente. Mas, as integrais do apêndice A possibilitam a montagem dos sistemas de equações e assim, para encontrá-los, apenas alguns cálculos algébricos são necessários.

4.5 Coeficientes de Transporte

Na seção anterior descreveu-se o modo empregado para encontrar os coeficientes que fazem parte do desvio da função de distribuição. Uma vez determinados, o desvio $\Phi_{\alpha}^{(1)}$ é uma

função conhecida, o que permite finalmente estudar as características macroscópicas do sistema sob análise.

As equações constitutivas para o tensor pressão p_{ij} , fluxo de calor q_i e para a velocidade de difusão u_i^α são obtidas inserindo-se a função de distribuição nas equações (3.41), (3.35), (3.45), respectivamente, e procedendo-se à integração. Serão estas as equações que proporcionarão as informações necessárias ao estudo dos fenômenos de transporte. A mesma metodologia pode também ser estendida para analisar a taxa de reação, embora essa grandeza não esteja associada a um fenômeno de transporte. Para determiná-la basta apenas calcular a produção de uma das equações de balanço da densidade do número de partículas, expressão (3.32).

A Lei de Navier-Stokes

O tensor pressão está relacionado com o transporte de momento linear dos constituintes do gás. Por definição, constitui-se da soma dos tensores pressão parciais e para calculá-lo faz-se a substituição da função de distribuição (3.88) em (3.41), o que após a integração, conduz à relação que segue entre o tensor pressão, a pressão e o deviante da velocidade

$$p_{ij} = p\delta_{ij} - 2\mu \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j\rangle}}, \quad (4.31)$$

$$\text{com } p = \sum_{\alpha=A}^B n_\alpha kT \quad \text{e} \quad \mu = \sum_{\alpha=A}^B n_\alpha b_0^\alpha kT. \quad (4.32)$$

A relação (4.31) é conhecida como Lei de Navier Stokes e μ é denominado de **coeficiente de viscosidade cisalhante**. Em equilíbrio, a força termodinâmica correspondente ao deviante da velocidade é nula e neste caso o tensor pressão é composto exclusivamente pela pressão hidrostática do gás p .

A Lei generalizada de Fick

Ao contrário do tensor pressão, a velocidade de difusão u_i^α surge somente quando o sistema encontra-se afastado do equilíbrio. Para uma mistura binária há apenas uma velocidade linearmente independente, conforme (3.39). Assim, escolhendo por exemplo a velocidade do constituinte A como sendo a independente, a substituição de (3.88) em (3.35) e a respectiva integração fornece a relação procurada para u_i^A

$$u_i^A = -\frac{D_{12}}{x_A} \left[d_i^A + \frac{k_T}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right], \quad (4.33)$$

$$\text{com } D_{12} = x_A \frac{kT}{m} d_0^A \quad \text{e} \quad k_T = \frac{a_0^A}{d_0^A}. \quad (4.34)$$

Os coeficientes D_{12} e k_T identificam o **coeficiente de difusão** e a **razão de termo-difusão**, respectivamente. Outra diferença com relação ao tensor pressão é que a difusão de massa no sistema é uma consequência da ação, conjunta ou não, de duas forças termodinâmicas

distintas: a própria força generalizada de difusão e o gradiente de temperatura. Pode-se também afirmar que o fluxo de massa é um efeito direto quando sua origem está associada à força de difusão, enquanto que se for provocado pelo gradiente de temperatura é apenas um efeito indireto. A relação (4.33) é denominada de Lei de Fick.

A Lei generalizada de Fourier

Em (3.45) foi definido o fluxo de calor total do sistema como sendo a soma dos fluxos parciais de calor e ainda de um termo associado à difusão das energias de formação dos constituintes. A substituição da função de distribuição na definição de q_i e a respectiva integração fornece a relação entre o fluxo e as forças responsáveis pelo transporte de calor

$$q_i = -\lambda' \frac{\partial T}{\partial x_i} - D' d_i^A, \quad (4.35)$$

$$\text{com } \lambda' = -\frac{k^2 T}{m} \left[\frac{5}{2} \sum_{\alpha=A}^B n_{\alpha} a_1^{\alpha} - \frac{E^*}{2} n_A a_0^A \right] \text{ e } D' = -\frac{k^2 T^2}{m} \left[\frac{5}{2} \sum_{\alpha=A}^B n_{\alpha} d_1^{\alpha} - \frac{E^*}{2} n_A d_0^A \right]. \quad (4.36)$$

Comparando (4.35) e (4.33) percebe-se que na equação constitutiva para o fluxo de calor também aparecem as forças termodinâmicas $\partial T / \partial x_i$ e d_i^A . O diferencial é que o gradiente de temperatura é agora o responsável pelo efeito principal, enquanto a força de difusão produz um efeito indireto no transporte de calor dentro do sistema. Deve-se destacar porém, que λ' não é o coeficiente usual de condutividade térmica, embora esteja relacionado ao fluxo de calor provocado por um gradiente de temperatura. O outro coeficiente de (4.35), D' , diz respeito a um efeito inverso à termo-difusão, ou seja, a uma difusão-térmica.

O coeficiente de condutividade térmica da mistura λ só pode ser definido a partir do momento em que a composição do sistema é uniforme e desta forma não há qualquer processo de difusão de massa. Portanto, impondo a condição $u_i^A = 0$, obtém-se em (4.33)

$$d_i^A = -\frac{k_T}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i}. \quad (4.37)$$

A substituição de (4.37) em (4.35), conhecida como Lei de Fourier, fornece finalmente o coeficiente de condutividade

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad \text{com} \quad \lambda = -\frac{5}{2} \frac{k^2 T}{m} \left[\sum_{\alpha=A}^B n_{\alpha} a_1^{\alpha} - \frac{a_0^A}{d_0^A} \sum_{\alpha=A}^B n_{\alpha} d_1^{\alpha} \right]. \quad (4.38)$$

Em resumo, os fenômenos de transporte descritos pelas leis de Navier-Stokes, Fourier e Fick podem ser vistos como fluxos generalizados de momento linear, energia e massa, causados pelas respectivas forças generalizadas de gradientes de velocidade, de concentração e temperatura. Todos estes processos macroscópicos refletem o efeito microscópico dos movimentos e interações entre os constituintes do sistema. É desta forma que os gases em um estado não-uniforme atingem o equilíbrio. Pode-se dizer, portanto, que os fenômenos de transporte (viscosidade, condutividade térmica e a difusão) representam as tendências naturais do sistema para uniformizar a velocidade, a temperatura e a composição do gás.

A Lei da Taxa de Reação

Como o sistema é reativo quimicamente, isso significa que constituintes de um determinado tipo estão se transformando em outras espécies. A grandeza que mede a taxa de variação dos constituintes e que por isso fornece uma noção da frequência de reações que estão acontecendo é denominada **taxa de reação**, $\mathcal{J}^\alpha$. Ela é definida justamente pelo termo de produção do balanço da densidade de um dos constituintes, expressão (3.32):

$$\mathcal{J}^\alpha \equiv \int \mathcal{Q}_\alpha^R d\mathbf{c}_\alpha = \int \left(f'_\gamma f'_{\gamma_1} - f_\alpha f_{\alpha_1} \right) g_\alpha \sigma_\alpha^* d\Omega d\mathbf{c}_{\alpha_1} d\mathbf{c}_\alpha, \quad \alpha, \gamma = A, B \text{ e } \gamma \neq \alpha. \quad (4.39)$$

Do ponto de vista da cinética química, a taxa de reação é composta por dois termos: um deles está relacionado à reação direta

$$\mathcal{J}_d^A = \int f_A f_{A_1} g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}_{A_1} d\mathbf{c}_A, \quad (4.40)$$

e o outro termo diz respeito à reação reversa

$$\mathcal{J}_r^A = \int f'_B f'_{B_1} g_B \sigma_B^* d\Omega d\mathbf{c}_{B_1} d\mathbf{c}_B, \quad (4.41)$$

de tal forma que, com a ajuda do princípio da reversibilidade microscópica, expressão (3.16), é possível reescrever a equação (4.39)

$$\mathcal{J}^A = \mathcal{J}_r^A - \mathcal{J}_d^A. \quad (4.42)$$

As relações (4.40)–(4.41) são válidas quando se analisa, por exemplo, o constituinte A . Para o constituinte B é fácil verificar que

$$\mathcal{J}^B = -\mathcal{J}^A, \quad \mathcal{J}_r^B = \mathcal{J}_d^A, \quad \mathcal{J}_d^B = \mathcal{J}_r^A. \quad (4.43)$$

As relações (4.43) são úteis também para mostrar por que o termo de produção da densidade total, expressão (3.38), é nulo.

Ao substituir a função de distribuição em (4.40) e (4.41) e proceder à integração, obtêm-se as seguintes expressões

$$\mathcal{J}_d^A = n_A^2 \kappa_d^{(0)} + n_A^2 \kappa_d^{(1)} \quad \text{e} \quad \mathcal{J}_r^A = n_B^2 \kappa_r^{(0)} + n_B^2 \kappa_r^{(1)}, \quad (4.44)$$

sendo que $\kappa_d^{(0)}$ e $\kappa_r^{(0)}$, definidos anteriormente em (4.15), representam respectivamente os coeficientes das taxas de reação direta e reversa, considerando a menor ordem de aproximação da função perturbação. Tanto $\kappa_d^{(0)}$ como $\kappa_r^{(0)}$ independem da afinidade (força química) e também da concentração. Isso já era esperado, pois a lei da ação das massas [64, 16] prevê essas características, além do fato que a razão entre as taxas em equilíbrio define a constante em equilíbrio, denotada por $K(T)$

$$\frac{\kappa_d^{(0)}}{\kappa_r^{(0)}} = \left(\frac{n_B^{\text{eq}}}{n_A^{\text{eq}}} \right)^2 = e^{-\mathcal{A}/kT} \equiv K(T) \quad (4.45)$$

Os outros termos em (4.44) indicam a segunda aproximação para as taxas de reação direta e reversa

$$\kappa_d^{(1)} = \kappa_d^{(0)} \left(\frac{1}{2} + \varepsilon_d^* \right) \mathbf{e}_1^A \mathcal{F}_q \quad \text{e} \quad \kappa_r^{(1)} = \kappa_r^{(0)} \left(\frac{1}{2} + \varepsilon_r^* \right) \mathbf{e}_1^B \mathcal{F}_q. \quad (4.46)$$

e dependem explicitamente da afinidade.

4.6 Relações de Reciprocidade de Onsager

No caso de misturas é comum o surgimento de efeitos indiretos, como aqueles descritos na lei de Fick e Fourier. Da mesma forma que a difusão é um fenômeno secundário na análise do fluxo de calor, o gradiente de temperatura não pode ser considerado como a causa principal da difusão dos constituintes no sistema. A relação de reciprocidade de Onsager [74, 2, 66] estabelece que os coeficientes desses efeitos estão diretamente relacionados entre si. Para investigar as relações de Onsager, é conveniente introduzir o fluxo de calor modificado [2]

$$Q_i \equiv q_i - \sum_{\alpha=A}^B n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} u_i^{\alpha} = \sum_{\alpha=A}^B q_i^{\alpha}. \quad (4.47)$$

O fluxo de calor modificado Q_i envolve apenas os fluxos parciais de calor q_i^{α} e, portanto, não leva em conta a difusão da energia de formação. Ao se substituir (4.33) e (4.35) em (4.47), obtém-se uma equação constitutiva para o fluxo modificado

$$Q_i = -\Lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} - nkT \sum_{\beta=A}^B \frac{D_{\beta}^T}{\varrho_{\beta}} d_i^{\beta}, \quad (4.48)$$

$$\text{com} \quad \Lambda = -\frac{5}{2} \frac{k^2 T}{m} \sum_{\alpha=A}^B n_{\alpha} a_1^{\alpha} \quad \text{e} \quad \frac{D_A^T}{\varrho_A} - \frac{D_B^T}{\varrho_B} = -\frac{5}{2} \frac{kT}{\varrho} \sum_{\alpha=A}^B n_{\alpha} d_1^{\alpha}. \quad (4.49)$$

Λ e D_{β}^T são os coeficientes das forças gradiente de temperatura e difusão, respectivamente. O outro fluxo que está relacionados a essas duas forças é o fluxo de difusão, definido por

$$J_i^{\beta} \equiv \varrho u_i^{\beta} \quad \text{com} \quad \beta = A, B. \quad (4.50)$$

A substituição de (4.33) em (4.50) torna possível escrever J_i^{β} como

$$J_i^{\beta} = \varrho \sum_{\alpha=A}^B D_{\beta\alpha}^T d_i^{\alpha} - \frac{\mathcal{D}_{\beta}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.51)$$

$$\text{com} \quad D_{\beta A}^T - D_{\beta B}^T = -\frac{1}{\varrho} n_{\beta} d_0^{\beta} kT \quad \text{e} \quad \mathcal{D}_{\beta} = n_{\beta} a_0^{\beta} kT. \quad (4.52)$$

Os novos coeficientes que aparecem em (4.52) $D_{\beta\alpha}^T$ e $\mathcal{D}_{\beta}$ estão também relacionados a d_i^{α} e $\partial T / \partial x_i$, respectivamente.

Uma das relações de reciprocidade de Onsager estabelece que D_{β}^T e $\mathcal{D}_{\beta}$ são de fato os mesmos coeficientes. Para esta afirmação ser válida, é necessário entretanto, que os coeficientes a_0^{α} e d_1^{α} verifiquem a relação

$$a_0^A - a_0^B = -\frac{5}{2} \left(\frac{n_A}{n} d_1^A + \frac{n_B}{n} d_1^B \right), \quad (4.53)$$

obtida através da imposição que as relações (4.49)_b e (4.52)_b devem ser iguais.

A prova da relação (4.53) é bastante simples: consiste em multiplicar (4.26) por

$$\sum_{n=0}^1 d_n^{\alpha} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)} (C_{\alpha}^2) \xi_i^{\alpha}$$

e então integrar a equação resultante em $\mathbf{c}_\alpha$. Um procedimento análogo é feito com a equação (4.27), apenas multiplica-se por outro termo.

$$\sum_{n=0}^1 a_n^\alpha \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha.$$

Como resultado final da integração dessas duas equações chega-se às expressões a seguir

$$\begin{aligned} \frac{15}{2} \frac{n_\alpha}{m} kT d_1^\alpha = \sum_{\beta=A}^B \int \mathbf{I}_E \left[\sum_{n=0}^1 a_n^\alpha \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha; \sum_{n=0}^1 a_n^\beta \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\beta^2) \xi_i^\beta \right] \sum_{n=0}^1 d_n^\alpha \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ + \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 a_n^\gamma \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\gamma^2) \xi_i^\gamma; \sum_{n=0}^1 a_n^\alpha \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \right] \sum_{n=0}^1 d_n^\alpha \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \end{aligned} \quad (4.54)$$

$$\begin{aligned} -3\nu_\alpha \frac{n}{m} kT a_0^\alpha = \sum_{\beta=A}^B \int \mathbf{I}_E \left[\sum_{n=0}^1 d_n^\alpha \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha; \sum_{n=0}^1 d_n^\beta \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\beta^2) \xi_i^\beta \right] \sum_{n=0}^1 a_n^\alpha \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ + \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 d_n^\gamma \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\gamma^2) \xi_i^\gamma; \sum_{n=0}^1 d_n^\alpha \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \right] \sum_{n=0}^1 a_n^\alpha \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha d\mathbf{c}_\alpha. \end{aligned} \quad (4.55)$$

O lado direito de cada equação contém duas integrais elásticas e uma reativa. Usando propriedades de simetria entre os constituintes, se obtém duas relações bastante úteis, que dizem respeito à integral elástica

$$\begin{aligned} \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\psi_\alpha + \psi_\beta) (\phi'_\alpha + \phi'_\beta - \phi_\alpha - \phi_\beta) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{c}_\alpha \\ = \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\phi_\alpha + \phi_\beta) (\psi'_\alpha + \psi'_\beta - \psi_\alpha - \psi_\beta) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{c}_\alpha, \end{aligned} \quad (4.56)$$

e também às integrais reativas

$$\begin{aligned} \int f_\alpha^{(0)} f_{\alpha_1}^{(0)} [\psi'_\beta (\phi_\alpha + \phi_{\alpha_1}) - \phi'_\beta (\psi_\alpha + \psi_{\alpha_1})] g_\alpha \sigma_\alpha^* d\Omega d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{c}_{\alpha_1} \\ = - \int f_\beta^{(0)} f_{\beta_1}^{(0)} [\psi_\alpha (\phi'_\beta + \phi'_{\beta_1}) - \phi_\alpha (\psi'_\beta + \psi'_{\beta_1})] g_\beta \sigma_\beta^* d\Omega d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{c}_{\beta_1}, \end{aligned} \quad (4.57)$$

sendo ψ_α , ψ_β , ϕ_α e ϕ_β funções arbitrárias de $\mathbf{x}$, $\mathbf{c}$ e t . Em (4.57) utilizou-se também o fato de que a teoria abordada aqui é linear e por esta razão foi possível simplificar, ou seja, considerar válida a aproximação $f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)} = f_B^{(0)} f_{B_1}^{(0)}$ nos termos que envolvem produtos entre a função de distribuição e as funções ϕ e ψ .

A soma da equação para o constituinte A com a do constituinte B proveniente de (4.54) subtraída das equações (4.55) para A e B leva à relação procurada para os coeficientes a_0^α e d_1^α

$$- \sum_{\alpha=A}^B \nu_\alpha a_0^\alpha = - \frac{5}{2} \sum_{\alpha=A}^B \frac{n_\alpha}{n} d_1^\alpha, \quad (4.58)$$

obtida com o auxílio das igualdades (4.56) e (4.57). Portanto, (4.58) mostra que as relações de Onsager são, de fato, verificadas

$$D_\beta^T = \mathcal{D}_\beta. \quad (4.59)$$

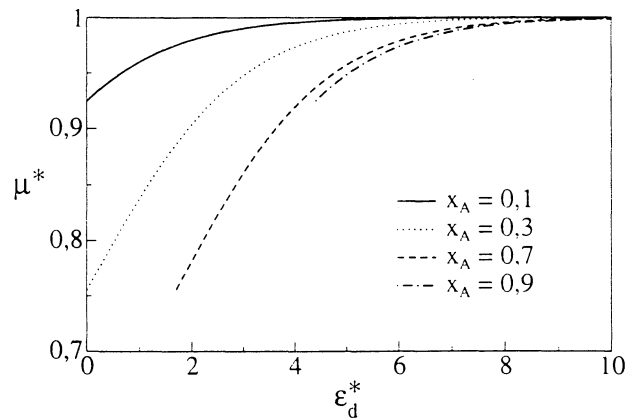


Figura 4.1: Diagrama de μ^* , a viscosidade de cisalhamento, em função da energia de ativação adimensional para frações molares $x_A = 0,1; 0,3; 0,7$ e $0,9$ e fator estérico $s = 1$.

4.7 Resultados e Conclusões

Com base na teoria iniciada no capítulo anterior e desenvolvida ao longo deste, pode-se enfim analisar os aspectos de cada coeficiente de transporte em função dos vários parâmetros envolvidos. O que se deseja é investigar o que acontece aos coeficientes de transporte quando os fenômenos reativos são considerados. Portanto, a opção por compará-los ao caso inerte é natural.

Para isso são definidas inicialmente algumas quantidades adimensionais

$$\mu^* = \frac{\mu}{\mu_I}, \quad \lambda^* = \frac{\lambda}{\lambda_I}, \quad D_{12}^* = \frac{D_{12}}{D_{11}}, \quad \kappa_d^* = \frac{\kappa_d^{(1)}}{\kappa_d^{(0)}}, \quad (4.60)$$

sendo que μ_I e λ_I representam as primeiras aproximações para os coeficientes de viscosidade e condutividade térmica, enquanto D_{11} é a segunda aproximação para o coeficiente de auto-difusão, respectivamente. Todos estes coeficientes são válidos para um gás inerte, cujas partículas interagem segundo o potencial de esfera rígida. As expressões para μ_I , λ_I e D_{11} podem ser encontradas em vários livros texto de teoria cinética [1, 2]

$$\mu_I = \frac{5}{16} \frac{1}{d^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \lambda_I = \frac{75}{64} \frac{k}{d^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad D_{11} = \frac{177}{464} \frac{1}{nd^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.61)$$

O coeficiente $\kappa_d^{(0)}$ que aparece em (4.60) é o coeficiente da taxa da reação direta em equilíbrio, definida em (4.15). Não é necessário introduzir uma razão de termo-difusão adimensional, pois k_T já é uma grandeza adimensional e além disso para um gás único inerte, este coeficiente não existe.

A princípio, há quatro parâmetros que devem ser considerados na análise: (i) a concentração do gás, por exemplo do constituinte A , x_A ; (ii) o calor de reação da mistura, E ; (iii) a energia de ativação da reação direta, ε_d e (iv) o fator estérico, s .

Como a mistura é binária, a concentração x_A é suficiente para caracterizar o gás, pois é válida a relação $x_B = 1 - x_A$. Outro aspecto que envolve a concentração é o fato da

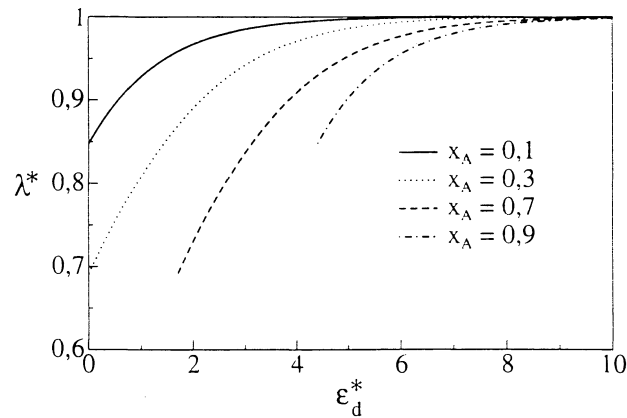


Figura 4.2: Diagrama de λ^* , a condutividade térmica, em função da energia de ativação adimensional para frações molares $x_A = 0,1; 0,3; 0,7$ e $0,9$ e fator estérico $s = 1$.

mistura estar muito próxima ao equilíbrio químico, o que justamente classifica os processos reativos como sendo rápidos. Neste caso, conforme (4.14), a composição está diretamente ligada ao calor absorvido ou liberado quando uma reação é efetivada

$$e^{-E^*} = \frac{x_A^2}{(1 - x_A)^2}, \quad (4.62)$$

permitindo assim eliminar um dos quatro parâmetros iniciais, x_A ou E .

Com relação à energia de ativação direta ε_d , cabe lembrar que há uma relação entre o calor de reação e a diferença entre as energias de ativação

$$E = \varepsilon_r - \varepsilon_d. \quad (4.63)$$

Portanto, se ε_d e E forem parâmetros conhecidos, a energia de ativação reversa é determinada por meio da relação (4.63). O único cuidado a ser tomado aqui é para evitar uma energia de ativação reversa negativa. Isso pode acontecer quando a reação for do tipo que absorve energia do sistema, denominada de **endotérmica** ($E < 0$). Este caso ocorrerá quando $x_A > 0,5$, conforme (4.62). Para evitar esse problema, impõe-se a restrição segundo a qual o calor de reação não poderá ser maior que a energia de ativação direta

$$|E| \leq \varepsilon_d.$$

No caso oposto, quando as reações liberam energia para o sistema, conhecidas como **exotérmicas** ($E > 0$), não há qualquer restrição para o calor de reação. Sempre que $x_A < 0,5$ a energia de ativação reversa será maior que a direta. E finalmente o último caso a se considerar é aquele caracterizado por uma composição homogênea dos dois constituintes, $x_A = x_B = 0,5$. Quando isto ocorre o calor de reação é zero, o que significa que a energia de formação dos reagentes é igual à energia dos produtos, não havendo, portanto, mais nenhuma forma de distinguir os constituintes do sistema. Para este caso não há caracterização de reação química, uma vez que os constituintes não sofrem transformações.

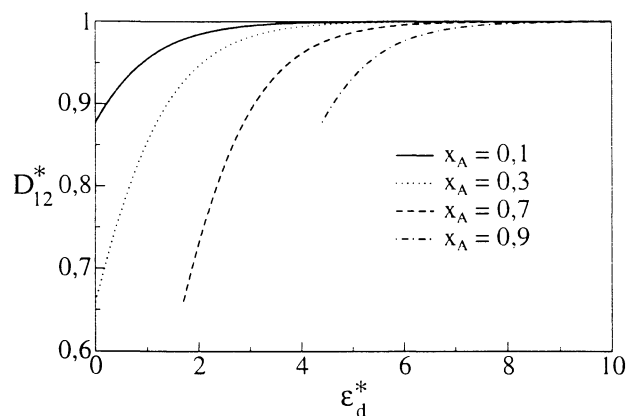


Figura 4.3: Diagrama de D_{12}^* , o coeficiente de difusão, em função da energia de ativação adimensional para frações molares $x_A = 0,1; 0,3; 0,7$ e $0,9$ e fator estérico $s = 1$.

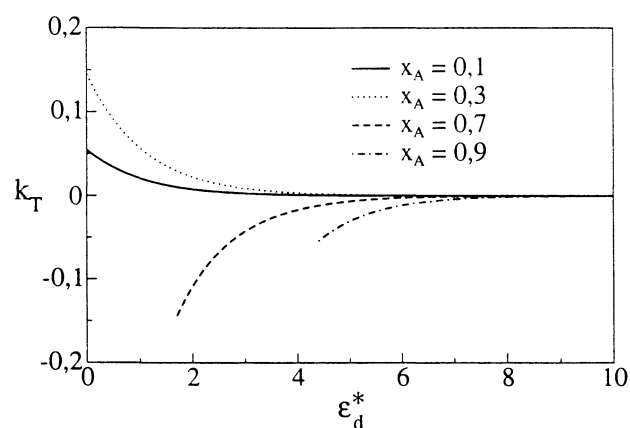


Figura 4.4: Diagrama de k_T^* , a razão de termo-difusão, em função da energia de ativação adimensional para frações molares $x_A = 0,1; 0,3; 0,7$ e $0,9$ e fator estérico $s = 1$.

Este caso não é modelado pela seção de choque de Present, que não leva em conta o calor de reação, mas apenas a energia de ativação. Para que isso fosse corrigido, seria necessário considerar uma seção de choque que, no limite de $E \rightarrow 0$, também se anulasse, indicando assim a inexistência de reações.

Quanto ao último parâmetro listado, o fator estérico, cabe ressaltar que se as colisões reativas são de fato frequentes, a seção de choque reativa não pode ser considerada muito menor que a elástica. É por esta razão que se adota para o diâmetro reativo o mesmo valor do elástico, o que equivale a considerar o fator estérico $s = 1$. Contudo, é possível encontrar na literatura [65] algumas reações químicas que só podem ser explicadas através de valores de s superiores a um.

O comportamento dos coeficientes adimensionais μ^* , λ^* , D_{12}^* e κ^* , além da razão de termo-difusão k_T , em função da energia de ativação direta é mostrado nas figuras (4.1)–(4.5). São considerados 4 valores de composição, $x_A = 0,1$ e $0,3$ para o caso exotérmico

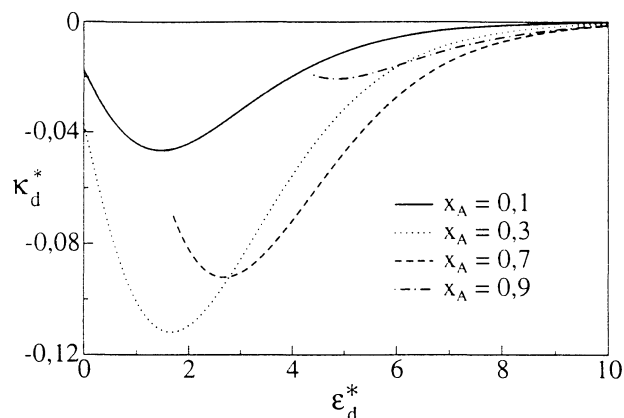


Figura 4.5: Diagrama de κ_d^* , o coeficiente da taxa de reação direta, em função da energia de ativação adimensional para frações molares $x_A = 0,1; 0,3; 0,7$ e $0,9$ e fator estérico $s = 1$.

e $x_A = 0,7$ e $0,9$ correspondendo às reações endotérmicas. As figuras (4.1)–(4.3) mostram que os coeficientes adimensionais de viscosidade de cisalhamento, condutividade térmica e difusão possuem o mesmo comportamento em relação à energia de ativação da reação direta. O efeito produzido pelas reações químicas nesses coeficientes de transporte é mais evidente em regiões de baixa energia de ativação ($\varepsilon_d^* < 5$) e as contribuições que resultam das reações químicas tendem a diminuir os coeficientes.

Com relação à razão de termo-difusão k_T , figura (4.4), pode-se concluir que o calor de reação, ou a diferença entre as energias de formação dos reagentes e produtos, exerce uma forte influência em seu comportamento. Se o calor de reação é positivo, a razão k_T também é positiva³, o que indica que os constituintes de maior energia de formação tendem a se difundir para as regiões mais frias, enquanto que no caso oposto em que o calor de reação é negativo, as partículas de menor energia de formação se deslocam para as regiões mais quentes e assim k_T torna-se negativo. Esse coeficiente tende a zero à medida que a composição de A se aproxima de $0,5$. Para $x_A = 0,5$, o sistema deixa de ser uma mistura e passa a ser um gás único composto por partículas indistinguíveis. Neste caso a razão de termo-difusão é identicamente nula para qualquer valor da energia de ativação. É possível observar também que o módulo da razão de termo-difusão se aproxima de zero quando x_A tende ao seu valor máximo, 1 .

Uma característica comum aos coeficientes de viscosidade cisalhante, condutividade térmica difusão e razão de termo-difusão é que a contribuição dos fenômenos reativos aos coeficientes de transporte verifica a seguinte relação

$$\Delta(x_A; \varepsilon_d^*) \equiv \Delta(1 - x_A; \varepsilon_d^* + E^*) \equiv \Delta(x_B; \varepsilon_r^*), \quad (4.64)$$

sendo que $\Delta(x_A; \varepsilon^*) = \mu^* - 1; \lambda^* - 1; D_{12}^* - 1; |k_T|$ representa a parte de cada coeficiente que é causada pelas reações químicas. Esta relação pode ser interpretada como a validade dos resultados, quando o processo reverso $B + B \rightleftharpoons A + A$ é considerado agora a reação

³Em analogia ao que acontece a uma mistura binária inerte: se k_T é positivo, diz-se que as moléculas mais pesadas tendem a se difundir para as regiões mais frias [1].

direta. Isto de fato não é surpreendente, porque não há razões para que os resultados apresentem valores diferentes quando apenas a direção da reação é revertida, uma vez que os constituintes possuem as mesmas características físicas.

Na figura (4.5) é mostrado o comportamento do coeficiente da taxa de reação adimensional em função da energia de ativação. Observa-se que a segunda aproximação $\kappa_d^{(1)}$ é negativa em relação à primeira $\kappa_d^{(0)}$ e como os demais coeficientes já mencionados, também apresenta efeito maior para $\varepsilon_d^* < 5$. Para $x_A = 0$ ou $x_B = 0$, a taxa de reação é zero, uma vez que ainda não há respectivamente reagentes ou então produtos no sistema. Matematicamente isto decorre das relações (4.23) e (4.46), considerando os dois casos $x_A = 0$ e $x_B = 0$. Quando a energia de ativação cresce, o coeficiente da taxa de reação tende à zero, o que pode ser explicado analisando-se a seção de choque. No modelo de Present, a seção de choque diminui à medida que a energia de ativação aumenta e quando isto ocorre as probabilidades de ocorrência de colisões reativas também diminuem.

No caso das reações reversa se verifica que as relações a seguir são válidas

$$\kappa_d^{(0)}(x_A; \varepsilon_d^*) \equiv \kappa_r^{(0)}(x_B; \varepsilon_r^*), \quad (4.65)$$

$$\kappa_d^*(x_A; \varepsilon_d^*) \equiv \kappa_d^*(1 - x_A; \varepsilon_d^* + E^*) \equiv \kappa_r^*(x_B; \varepsilon_r^*). \quad (4.66)$$

Essas relações são equivalentes àquelas que foram obtidas para $\Delta(x_A; \varepsilon^*)$ e do mesmo modo expressam o fato que não há direção preferencial nas reações químicas.

Uma observação importante segue das figuras (4.1)–(4.4). Constata-se que o módulo da contribuição específica das reações ao coeficiente de transporte, denotado por $\Delta(x_A; \varepsilon_d^*)$, aumenta quando a concentração do constituinte A está dentro da faixa $0 < x_A < 0,5$ e diminui quando a concentração passa para a outra faixa, ou seja, $0,5 < x_A < 1$. É possível verificar que quando a energia de ativação aumenta - exceções são a taxa de reação e a razão de termo-difusão - todos os demais coeficientes tendem ao valor unitário. Este comportamento também é esperado, uma vez que a seção de choque diminui quando a barreira de energia a ser ultrapassada durante o processo da reação aumenta. Assim, a contribuição proveniente dessas colisões se torna desprezível para altas energias de ativação e, portanto, os coeficientes calculados se aproximam dos valores dos coeficientes de transporte de uma mistura de gases inertes. Nos casos limites, $x_A = 0$ ou $x_A = 1$, quando há somente produtos ou reagentes, os coeficientes adimensionais de viscosidade, condutividade e difusão tendem ao valor unitário, enquanto a razão de termo-difusão e a taxa de reação direta tendem a zero.

Todos os resultados obtidos através do desenvolvimento da teoria aqui apresentada para os coeficientes de transporte [75], são úteis, por exemplo, para o estudo da propagação de som e também do espalhamento de luz em misturas quimicamente reativas [76].

Capítulo 5

Processos Afastados do Estado de Equilíbrio Químico – I

Neste capítulo é apresentada a descrição de um sistema que se encontra na etapa inicial das reações químicas, situação que se opõe totalmente ao caso anteriormente analisado. Neste estudo são utilizados dois modelos para o termo reativo e a teoria é desenvolvida com base na terceira aproximação da função de distribuição. Os resultados obtidos para a equação (3.49) são discutidos e alguns deles comparados com resultados encontrados na literatura.

5.1 Reações Lentas – Estado Inicial

O caso mais comum entre os processos reativos é justamente aquele no qual apenas uma pequena fração de colisões moleculares é capaz de produzir reações químicas. Para um gás submetido a uma pressão de 1 atm, a taxa de colisões é da ordem de 10^{34} colisões/m³/segundo. A maioria das taxas de reações medidas entretanto, indica que a frequência de colisões reativas possui ordem de grandeza muito menor que a taxa de colisões elásticas. O termo **processo reativo lento** é usado para denominar exatamente essa situação. Cabe lembrar que o número de Knudsen, introduzido em (3.47), pode também ser relacionado ao tempo médio entre duas colisões, o que justifica então designar como lento esse caso.

Além de considerar que há uma diferença significativa entre as ordens de grandeza da frequência dos encontros elásticos e daqueles reativos, supõe-se também que o sistema se encontra na etapa inicial das reações químicas, ao contrário das circunstâncias descritas no capítulo 4. A situação agora caracteriza-se pelo fato do sistema possuir um dos constituintes em excesso em relação ao outro. Portanto, se no caso geral a equação reativa da mistura era expressa pela relação



quando se analisa o sistema no estado inicial das reações, onde a condição $n_A \gg n_B$ é válida, é possível substituir (5.1) por



A hipótese de considerar a concentração de produtos muito menor que a de reagentes torna essa situação um pouco mais simples que (5.1), uma vez que agora não se trata de um sistema constituído por uma mistura de dois gases, mas sim de um gás único. A vantagem direta que isso proporciona é matemática: para esse caso há somente uma equação de Boltzmann a ser resolvida.

A outra diferença em relação a (5.1) é que em (5.2) as reações reversas têm pouca probabilidade de ocorrer, quando comparadas às diretas e por essa razão não são consideradas. De fato, isto não pode ser considerado uma vantagem, uma vez que essa situação sugere que a seção de choque reversa deve ser nula. O problema é que essa conclusão viola o princípio de reversibilidade microscópica, segundo o qual há uma relação bem definida entre as seções de choque reversa e direta, conforme (3.16).

Em comparação ao capítulo anterior, no qual foi analisado um sistema próximo ao equilíbrio químico, o caso que trata de um gás ainda no estado inicial das reações é classificado como completamente afastado do estado de equilíbrio. A consequência desse fato é que a afinidade deixa de ser considerada uma grandeza que tende a zero e assume agora seu valor máximo. Matematicamente, impõe-se em (4.5) que

$$\frac{|\mathcal{A}|}{kT} \rightarrow \infty, \quad (5.3)$$

e como consequência dessa condição, o limite máximo da força química passa a ser então

$$\mathcal{F}_q \approx 1. \quad (5.4)$$

Em resumo, a força química pode assumir qualquer valor entre $0 \leq |1 - \exp(-\mathcal{A}/kT)| \leq 1$, correspondendo aos casos $0 \leq |\mathcal{A}|/kT < \infty$, respectivamente.

5.2 Um constituinte

Por se tratar de um sistema que contém uma única espécie de gás, a teoria matemática torna-se mais simples quando comparada àquela desenvolvida no capítulo 3. Partindo de uma mistura de dois gases é possível encontrar todas aquelas expressões, considerando agora o caso limite de um sistema de um constituinte apenas. Sob essa nova perspectiva, observa-se que a velocidade de difusão, definida em (3.35), passa a ser

$$u_i^\alpha \equiv 0. \quad (5.5)$$

Para verificar essa relação, é necessário apenas substituir (3.34)_a e (3.35)_b na definição de u_i^α , observando que não há mais sentido em efetuar o somatório, pois só há um termo em (3.34)_a. Em decorrência de (5.5), o sistema não apresenta mais processos do tipo difusivo, uma vez que todos os constituintes são idênticos não havendo maneira agora de diferenciá-los. Pode-se verificar também que a força generalizada de difusão é nula

$$d_i^\alpha \equiv 0, \quad (5.6)$$

pois, segundo a definição (3.78), tem-se para essa situação específica

$$x_A = \frac{n_A}{n} \approx \frac{n}{n} = 1. \quad (5.7)$$

O restante das equações é obtido através das imposições (5.5) e (5.6), além do fato que agora todos os somatórios de $\alpha = A$ até $\alpha = B$ não devem ser efetuados. Como se trata de um constituinte, também não é necessário utilizar os índices A e B para distinguir as espécies. Por causa disto, é possível empregar nesse caso uma notação um pouco mais simples daquela apresentada no capítulo 3, como será feito a seguir.

Quanto às equações de balanço, vale ressaltar que a principal diferença com relação à teoria de misturas desenvolvida no capítulo 2 é a maneira pela qual se obtém agora a equação para a temperatura. Nesse caso, pode-se construí-la a partir da equação para a pressão p , obtida através da escolha de $\psi = m\xi^2/3$ na equação de transferência (3.30). O resultado após a integração é

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial pv_i}{\partial x_i} + \frac{2}{3} \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + \frac{2}{3} p_{ij} \frac{\partial v_j}{\partial x_i} = - \int \frac{1}{3} m \xi^2 f f_1 \sigma^* g d\Omega d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c}, \quad (5.8)$$

sendo que $p = nkT$. A eliminação da derivada temporal da densidade do número de partículas n de (5.8) com o auxílio de (3.38) conduz finalmente à equação de balanço para a temperatura, que possui a mesma forma que (3.46), diferindo apenas pelo termo de produção

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_i \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{2}{3} \frac{1}{nk} \left(\frac{\partial q_i}{\partial x_i} + p_{ij} \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) = - \frac{2T}{3n} \int \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \mathcal{Q}^R d\mathbf{c}. \quad (5.9)$$

Para encontrar as derivadas de ordem zero e um aplica-se o mesmo procedimento empregado anteriormente em (3.69) e (3.72): expande-se em série tanto os operadores como as grandezas macroscópicas, obtendo-se

$$\frac{\partial_0 T}{\partial t} + v_i \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{2}{3} T \frac{\partial v_r}{\partial x_r} = - \frac{2T}{3n} \int \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \mathcal{Q}^{(0)R} d\mathbf{c}, \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial_1 T}{\partial t} + \frac{2}{3} \frac{1}{nk} \left(\frac{\partial q_i^{(1)}}{\partial x_i} + p_{(ij)}^{(1)} \frac{\partial v_j}{\partial x_j} \right) = - \frac{2T}{3n} \int \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \mathcal{Q}^{(1)R} d\mathbf{c}. \quad (5.11)$$

As equações (5.10) e (5.11) serão utilizadas para a eliminação das derivadas temporais de T no processo de obtenção das equações integrais para $\Phi^{(1)}$ e $\Phi^{(2)}$. As demais equações de balanço necessárias são aquelas definidas anteriormente: (3.67), (3.68), (3.70) e (3.71).

5.3 O Termo Reativo

Há na literatura vários trabalhos dedicados ao estudo das reações descritas pela equação (5.2). Prigogine e Xhrouet [4] em 1949 e Prigogine e Mahieu [11] no ano seguinte foram os primeiros a propor um modelo de equação de Boltzmann, analisando inicialmente sistemas nos quais um dos constituintes estava presente em abundância em relação aos demais. Após esses dois trabalhos pioneiros, surgiram alguns estudos [12, 14] abordando sistemas reativos e também propondo um modelo de interação para descrever as interações reativas [14]. Ross e Mazur [16] em 1960 e Pyun e Ross [18] em 1964 estabeleceram teorias bem fundamentadas a respeito de misturas binárias reativas. A abordagem empregada nesses

dois últimos estudos foi largamente utilizada mais tarde por Shizgal e Karplus [20, 21, 22] em vários trabalhos, inclusive no caso limite de um constituinte por Shizgal e Napier [25]. A integral reativa empregada primeiramente por Prigogine e Xhrouet [4] e aquela utilizada por Ross e Mazur [16] serão apresentadas a seguir e é com base nelas que a teoria será desenvolvida no restante do capítulo.

Ross & Mazur

Uma maneira de descrever as reações para o caso (5.2) é observar que o termo reativo deve corresponder exclusivamente à produção de espécies B . Isso é equivalente a admitir que as partículas A estão continuamente sendo destruídas a cada reação, o que é reforçado pelo fato das colisões reversas não serem consideradas.

Seguindo o raciocínio empregado em (3.25), pode-se nesse caso expressar $\mathcal{Q}^R$ através de uma integral apenas

$$\mathcal{Q}^R = - \int f f_1 g \sigma^* d\Omega d\mathbf{c}_1. \quad (5.12)$$

O sub-índice 1 em (5.12) é utilizado apenas para diferenciar as duas partículas A que colidem, reagindo quimicamente.

A partir da definição do termo reativo, o procedimento passa a ser idêntico ao utilizado anteriormente: a primeira aproximação para $\mathcal{Q}^R$ é obtida através da substituição de f por $f^{(0)}$

$$\mathcal{Q}^{(0)R} = - \int f^{(0)} f_1^{(0)} g \sigma^* d\Omega d\mathbf{c}_1. \quad (5.13)$$

A segunda aproximação leva em conta o desvio da função de distribuição, ou seja, troca-se f por $f^{(1)} \equiv f^{(0)}\Phi^{(1)}$

$$\mathcal{Q}^{(1)R} = - \int f^{(0)} f_1^{(0)} (\Phi^{(1)} + \Phi_1^{(1)}) g \sigma^* d\Omega d\mathbf{c}_1. \quad (5.14)$$

A primeira aproximação, relação (5.13), independe do desvio da função de distribuição e a sua integração conduz a um resultado já conhecido

$$\int \mathcal{Q}^{(0)R} d\mathbf{c} = -4n^2 d_R^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\epsilon^*}, \quad (5.15)$$

que é proporcional à equação de Arrhenius (4.15).

A equação de Boltzmann para essa situação é semelhante à indicada em (3.49). Cabe ressaltar que agora há somente um tipo de colisão elástica: aquela entre os constituintes de mesma espécie. Portanto, se o termo reativo for substituído pela relação (5.12), é possível escrever a equação de Boltzmann para um sistema gasoso reativo de um constituinte e livre de forças externas como

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = \int (f' f'_1 - f f_1) \sigma g d\Omega d\mathbf{c}_1 - \int f f_1 \sigma^* g d\Omega d\mathbf{c}_1. \quad (5.16)$$

Prigogine & Xhrouet

A idéia original de Prigogine e Xhrouet [4] consistia em analisar a reação irreversível $A + A \rightarrow B + C$, com a condição que o sistema se encontrava ainda no estado inicial. Naquele trabalho também foi admitido que as moléculas do sistema possuíam somente energia de translação e que nem os produtos e nem o calor de reação afetavam a função de distribuição de A . Para simplificar, foi considerado que o sistema era constituído apenas por partículas A , de tal forma que $n_A \gg n_B, n_C$.

No modelo de Prigogine e Xhrouet, a probabilidade de uma colisão inelástica entre duas partículas A é identificada como $\mathcal{P}$, o que permite concluir que a probabilidade de um encontro ser elástico é simplesmente $(1 - \mathcal{P})$. A partir dessa observação, os eventos colisionais que contribuem para df/dt na equação de Boltzmann foram divididos em duas parcelas

$$\begin{aligned} & \int (f' f'_1 - f f_1) (1 - \mathcal{P}) \sigma g d\Omega d\mathbf{c}_1 \quad e \\ & - \int f f_1 \mathcal{P} \sigma g d\Omega d\mathbf{c}_1, \end{aligned} \quad (5.17)$$

correspondendo às colisões elásticas e inelásticas, respectivamente.

Nesse caso a generalização da equação de Boltzmann para a espécie A , considerando inclusive os processos reativos, tem o formato que segue

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = \int (f' f'_1 - f f_1) \sigma g d\Omega d\mathbf{c}_1 - \int f' f'_1 \mathcal{P} \sigma g d\Omega d\mathbf{c}_1. \quad (5.18)$$

Se o produto $\mathcal{P} \sigma$ for identificado com a seção de choque reativa σ^* , a equação de Boltzmann segundo Prigogine e Xhrouet pode ser expressa pela relação

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = \int (f' f'_1 - f f_1) \sigma g d\Omega d\mathbf{c}_1 - \int f' f'_1 \sigma^* g d\Omega d\mathbf{c}_1. \quad (5.19)$$

A diferença entre essa equação e aquela proposta por Ross e Mazur encontra-se apenas na integral reativa, os demais termos são idênticos. Em (5.19) faz-se o uso das funções de distribuição pós-colisionais enquanto que em (5.16) são funções pré-colisionais.

5.4 A Solução de Primeira Ordem

Como já foi definido anteriormente em (3.56), a solução de ordem zero para f é a função de Maxwell. O próximo objetivo consiste na determinação da primeira aproximação para o desvio de f .

Em (3.63) foi estabelecida a equação para $\Phi^{(1)}$, que modificada para o caso de um constituinte passa a ser

$$\frac{\partial_0 f^{(0)}}{\partial t} + c_i \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x_i} - \mathcal{Q}^{(0)R} = \int f^{(0)} f_1^{(0)} (\Phi^{(1)'} + \Phi_1^{(1)'} - \Phi^{(1)} - \Phi_1^{(1)}) \sigma g d\Omega d\mathbf{c}_1, \quad (5.20)$$

sendo que o termo reativo pode ser aquele proposto por Ross e Mazur ou então seguir o modelo de Prigogine e Xhrouet.

O próximo passo no método de Chapman-Enskog desenvolvido no capítulo 3 foi eliminar as derivadas temporais dos campos densidade, velocidade e temperatura. Efetuando-se esse procedimento com o auxílio das equações hidrodinâmicas (3.67), (3.68) e (5.10) chega-se à expressão

$$f^{(0)} \left\{ \xi_i \xi_j \frac{m}{kT} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} - \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \xi_i \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \left[\frac{1}{n} \int \mathcal{Q}^{(0)\text{R}} d\mathbf{c} + \frac{2}{3n} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \int \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \mathcal{Q}^{(0)\text{R}} d\mathbf{c} \right] \right\} \\ - \mathcal{Q}^{(0)\text{R}} = \int f^{(0)} f_1^{(0)} (\Phi^{(1)'} + \Phi_1^{(1)'} - \Phi^{(1)} - \Phi_1^{(1)}) \sigma g d\Omega d\mathbf{c}_1 \equiv \mathbf{I}_E[\Phi^{(1)}], \quad (5.21)$$

em que $\mathbf{I}_E[\Phi^{(1)}]$ denota a integral elástica, na qual está contida a função a ser determinada, $\Phi^{(1)}$.

A representação proposta para o desvio da função de distribuição é aquela introduzida em (3.81), ou seja, uma combinação escalar de todas as forças que aparecem em (5.21):

$$\Phi^{(1)} = -A_i^{(1)} \frac{\partial T}{\partial x_i} - B_{ij}^{(1)} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} - E^{(1)} \mathcal{F}_q, \quad (5.22)$$

excluindo-se o termo relativo à força de difusão, pois nesse caso assume-se que $d_i^\alpha \equiv 0$. Assim como em (4.19), (4.20) e (4.22), é feita a expansão de $A_i^{(1)}$, $B_{ij}^{(1)}$ e $E^{(1)}$ em polinômios que envolvem a velocidade das partículas

$$A_i^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n^{(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \xi_i \frac{1}{T}, \quad (5.23)$$

$$B_{ij}^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} b_n^{(1)} \mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}^2) \xi_{\langle i} \xi_{j \rangle} \frac{m}{kT}, \quad (5.24)$$

$$E^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} e_n^{(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2), \quad (5.25)$$

cujos coeficientes escalares $a_n^{(1)}$, $b_n^{(1)}$ e $e_n^{(1)}$ devem satisfazer a condição (3.60) imposta para o desvio $\Phi^{(1)}$. Em decorrência dessa restrição, tem-se que: $a_0^{(1)} = 0$, $e_0^{(1)} = e_1^{(1)} = 0$, não havendo qualquer limitação para os coeficientes $b_n^{(1)}$.

Finalmente, obtém-se o desvio da função de distribuição substituindo-se (5.23)-(5.25) em (5.22)

$$\Phi^{(1)} = -a_1^{(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \xi_i \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} - b_0^{(1)} \mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}^2) \xi_{\langle i} \xi_{j \rangle} \frac{m}{kT} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} - e_2^{(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2) \mathcal{F}_q, \quad (5.26)$$

cabendo lembrar, que também não foi considerada aqui a soma infinita em cada expansão de (5.22), mas somente o primeiro coeficiente não-nulo. Entretanto, ao contrário do que aconteceu em (4.24), o sistema agora é constituído por somente uma espécie de gás e por esta razão é suficiente tomar apenas um único termo na expansão de $A_i^{(1)}$.

A determinação dos coeficientes $a_1^{(1)}$, $b_0^{(1)}$ e $e_2^{(1)}$ é obtida inicialmente através da substituição de (5.26) em (5.21). O passo subsequente consiste em igualar os coeficientes das forças termodinâmicas do lado esquerdo e direito, o que resulta em

$$\mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \xi_i f^{(0)} = \mathbf{I}_E \left[a_1^{(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \xi_i \right], \quad (5.27)$$

$$-\xi_{(i} \xi_{j)} f^{(0)} = \mathbf{I}_E \left[b_0^{(1)} \mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}^2) \xi_{(i} \xi_{j)} \right], \quad (5.28)$$

$$\begin{aligned} - \left[\frac{1}{n} \int \mathcal{Q}^{(0)R} d\mathbf{c} + \frac{2}{3n} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \int \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \mathcal{Q}^{(0)R} d\mathbf{c} + \int f_i^{(0)} \sigma^* g d\Omega d\mathbf{c}_1 \right] f^{(0)} = \\ = \mathbf{I}_E \left[e_2^{(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2) \right], \end{aligned} \quad (5.29)$$

sendo que a última equação foi escrita com o auxílio do termo reativo de Ross e Mazur, relação (5.13).

A seguir, multiplica-se as equações (5.27)–(5.29) respectivamente pelos polinômios de Sonine $\mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2)$, $\mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}^2) \xi_{(i} \xi_{j)}$ e $\mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2)$. A integração em $d\mathbf{c}$ de cada uma dessas equações conduz ao resultado final para os coeficientes $a_1^{(1)}$, $b_0^{(1)}$ e $e_2^{(1)}$

$$a_1^{(1)} = -\frac{15}{32} \frac{1}{nd^2} \left(\frac{m}{\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.30)$$

$$b_0^{(1)} = \frac{5}{16} \frac{1}{nd^2} \left(\frac{m}{\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.31)$$

$$e_2^{(1)} = \frac{1}{8} e^{-\varepsilon^*} \left(\varepsilon^{*2} - \varepsilon^* - \frac{1}{4} \right) s^2. \quad (5.32)$$

As soluções das equações (5.27) e (5.28) envolvem apenas integrais elásticas, que são resolvidas empregando-se a seção de choque (3.2). Contudo, no caso da equação (5.29) é necessário resolver integrais do tipo reativa, que são calculadas levando-se em conta a seção de choque proposta por Present, relação (3.3). Por essa razão, o fator estérico s aparece apenas no coeficiente $e_2^{(1)}$.

Com a determinação de $a_1^{(1)}$, $b_0^{(1)}$ e $e_2^{(1)}$ a perturbação $\Phi^{(1)}$ e conseqüentemente a segunda aproximação para a função de distribuição passam a ser funções conhecidas. A partir de $f^{(1)}$ é possível, por exemplo, calcular os coeficientes de transporte do sistema reativo considerando a solução de primeira ordem da equação de Boltzmann. Porém, essa solução isoladamente ainda não é satisfatória para os propósitos desse trabalho, uma vez que os coeficientes $a_1^{(1)}$ e $b_0^{(1)}$ não possuem qualquer informação a respeito da reação química. Isso somente será obtido com a determinação da função de terceira ordem.

As soluções (5.30)–(5.32) foram encontradas empregando-se o termo reativo de Ross e Mazur. Mas pode-se conferir, que os dois termos reativos apresentados anteriormente, quando integrados em $d\mathbf{c}$, são idênticos na aproximação de primeira ordem. Isto pode ser facilmente verificado trocando-se as funções pós-colisionais por pré-colisionais na integral reativa, conforme

$$\int f^{(0)'} f_i^{(0)'} \sigma^* g d\Omega d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c} = \int f^{(0)} f_i^{(0)} \sigma^* g' d\Omega d\mathbf{c}_1' d\mathbf{c}' = \int f^{(0)} f_i^{(0)} \sigma^* g d\Omega d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c}. \quad (5.33)$$

Assim, por causa da relação acima, os coeficientes de $\Phi^{(1)}$ são os mesmos, independentemente da escolha do termo reativo de Ross e Mazur ou Prigogine e Xhrouet.

5.5 A Solução de Segunda Ordem – Burnett

Para encontrar a terceira aproximação para a função de distribuição é necessário determinar a solução da equação (3.82), considerando agora os termos envolvendo θ^2

$$\begin{aligned} \frac{\partial_0 f^{(1)}}{\partial t} + \frac{\partial_1 f^{(0)}}{\partial t} + c_i \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x_i} - \int f^{(0)} f_1^{(0)} (\Phi^{(1)'} \Phi_1^{(1)'} - \Phi^{(1)} \Phi_1^{(1)}) \sigma g d\Omega d\mathbf{c}_1 - Q^{(1)R} \\ = \int f^{(0)} f_1^{(0)} (\Phi^{(2)'} + \Phi_1^{(2)'} - \Phi^{(2)} - \Phi_1^{(2)}) \sigma g d\Omega d\mathbf{c}_1. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Observa-se em (5.34), que somente é possível determinar $\Phi^{(2)}$ se a solução de segunda ordem $f^{(1)} \equiv f^{(0)} \Phi^{(1)}$ for previamente conhecida.

Seguindo o mesmo procedimento adotado para obter (3.86), ou seja, derivando-se inicialmente $f^{(0)}$ e $f^{(1)}$ em relação a t e x_i e posteriormente eliminando-se as derivadas temporais dos campos com o auxílio das equações hidrodinâmicas (3.70), (3.71) e (5.11), chega-se finalmente à seguinte expressão para $\Phi^{(2)}$

$$\begin{aligned} f^{(0)} \left\{ \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \mathcal{F}_q \left[\frac{2}{3} T \frac{\partial E^{(1)}}{\partial T} + \frac{1}{3} \xi_r \frac{\partial E^{(1)}}{\partial \xi_r} \right] - \frac{\partial p}{\partial x_i} \mathcal{F}_q \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial E^{(1)}}{\partial \xi_i} \right] \right. \\ \left. - \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} \left[\xi_i \mathcal{F}_q \left(\frac{m}{kT} E^{(1)} \xi_j - \frac{\partial E^{(1)}}{\partial \xi_j} \right) + \frac{2}{3n} \left(B_{ij}^{(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(C^2) - T \frac{\partial B_{ij}^{(1)}}{\partial T} \right) \int \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(C^2) Q^{(0)R} d\mathbf{c} \right] \right. \\ \left. + \frac{\partial T}{\partial x_i} \left[\frac{1}{T} \xi_i \mathcal{F}_q \left(\mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(C^2) E^{(1)} - T \frac{\partial E^{(1)}}{\partial T} \right) - \frac{2}{3n} \left(A_i^{(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(C^2) - T \frac{\partial A_i^{(1)}}{\partial T} \right) \int \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(C^2) Q^{(0)R} d\mathbf{c} \right] \right. \\ \left. - \mathcal{F}_q \left[\frac{E^{(1)}}{n} \int Q^{(0)R} d\mathbf{c} + \frac{2}{3n} \left(E^{(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(C^2) - T \frac{\partial E^{(1)}}{\partial T} \right) \int \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(C^2) Q^{(0)R} d\mathbf{c} \right] \right. \\ \left. + \frac{1}{n} \int Q^{(1)R} d\mathbf{c} + \frac{2}{3n} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(C^2) \int \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(C^2) Q^{(1)R} d\mathbf{c} \right\} - Q^{(1)R} \\ - \int f^{(0)} f_1^{(0)} (\Phi^{(1)'} \Phi_1^{(1)'} - \Phi^{(1)} \Phi_1^{(1)}) \sigma g d\Omega d\mathbf{c}_1 = \int f^{(0)} f_1^{(0)} (\Phi^{(2)'} + \Phi_1^{(2)'} - \Phi^{(2)} - \Phi_1^{(2)}) \sigma g d\Omega d\mathbf{c}_1. \end{aligned} \quad (5.35)$$

Em comparação à equação (3.86), observa-se que o lado esquerdo em (5.35) já leva em conta as características do desvio $\Phi^{(1)}$, definido na seção anterior. Por essa razão, alguns termos que se anulam em virtude das identificações (5.30)-(5.32) não estão presentes nesse caso.

A solução de Burnett que se procura para a função de distribuição diz respeito unicamente à conexão entre as forças termodinâmicas usuais, como os gradientes de pressão e temperatura, divergentes e gradientes de velocidade, e a força química. Sob essa perspectiva deve ser também considerada a integral elástica que aparece no lado esquerdo de (5.35), que envolve o produto entre dois desvios $\Phi^{(1)}$.

Da mesma forma que em (5.22), propõe-se uma representação semelhante para a função $\Phi^{(2)}$, com a adição de novos termos que surgem apenas nessa aproximação e que são proporcionais às forças relacionadas ao gradiente de pressão e ao divergente da velocidade

$$\Phi^{(2)} = -A_i^{(2)} \frac{\partial T}{\partial x_i} - B_{ij}^{(2)} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} - F \frac{\partial v_r}{\partial x_r} - H_i \frac{\partial p}{\partial x_i} - E^{(2)} \mathcal{F}_q, \quad (5.36)$$

A maneira de expandir cada termo que aparece em (5.36) é também a mesma que aquela empregada anteriormente (5.23)–(5.25)

$$A_i^{(2)} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n^{(2)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}^2) \xi_i \frac{1}{T}, \quad (5.37)$$

$$B_{ij}^{(2)} = \sum_{n=0}^{\infty} b_n^{(2)} \mathcal{S}_{5/2}^{(n)}(\mathcal{C}^2) \xi_i \xi_j \frac{m}{kT}, \quad (5.38)$$

$$F = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \mathcal{S}_{5/2}^{(n)}(\mathcal{C}^2), \quad (5.39)$$

$$H_i = \sum_{n=0}^{\infty} h_n \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}^2) \xi_i \frac{1}{p}, \quad (5.40)$$

$$E^{(2)} = \sum_{n=0}^{\infty} e_n^{(2)} \mathcal{S}_{1/2}^{(n)}(\mathcal{C}^2). \quad (5.41)$$

Também será considerado apenas o primeiro coeficiente não-nulo em cada termo de (5.36). Para saber quais são esses coeficientes é suficiente impor a condição (3.60). Nesse caso, obtém-se $a_0^{(2)} = h_0^{(2)} = 0$, $e_0^{(2)} = e_1^{(2)} = 0$. Além dessas condições há ainda duas relações envolvendo os coeficientes f_n

$$f_0 = f_2 \quad \text{e} \quad f_1 = -2f_2. \quad (5.42)$$

Portanto, a expansão (5.39) que contém três termos em f_n pode ser simplificada, com o auxílio de (5.42), para apenas um único termo, conforme

$$\sum_{n=0}^2 f_n \mathcal{S}_{5/2}^{(n)}(\mathcal{C}^2) = f_0 \mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}^2) + f_1 \mathcal{S}_{5/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) + f_2 \mathcal{S}_{5/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2) = f_2 \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2). \quad (5.43)$$

A expressão final para a função $\Phi^{(2)}$, com cinco coeficientes a determinar, será portanto¹

$$\begin{aligned} \Phi^{(2)} = & -a_1^{(2)} \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \xi_i \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} - h_1 \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \xi_i \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x_i} \\ & -b_0^{(2)} \mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}^2) \xi_i \xi_j \frac{m}{kT} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j\rangle}} - f_2 \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} - e_2^{(2)} \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2). \end{aligned} \quad (5.44)$$

Para encontrar os coeficientes $a_1^{(2)}$, h_1 , $b_0^{(2)}$, f_2 e $e_2^{(2)}$, procede-se da mesma forma que na solução de primeira ordem. Substitui-se $\Phi^{(2)}$ em (5.35) e iguala-se os coeficientes das forças termodinâmicas do lado direito e esquerdo, obtendo-se assim cinco equações integrais, cujas soluções fornecerão os cinco coeficientes procurados

$$\begin{aligned} f^{(0)} \left[\frac{1}{T} \xi_i \mathcal{F}_q \left(\mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) E^{(1)} - T \frac{\partial E^{(1)}}{\partial T} \right) - \frac{2}{3n} \left(A_i^{(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) - T \frac{\partial A_i^{(1)}}{\partial T} \right) \int \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \mathcal{Q}^{(0)\text{R}} d\mathbf{c} \right] \\ + \mathbf{I}_R \left[-a_1^{(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \xi_i \right] - \mathbf{I}_E \left\{ -a_1^{(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \xi_i; -e_2^{(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2) \right\} = \mathbf{I}_E \left[-a_1^{(2)} \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \xi_i \right], \end{aligned} \quad (5.45)$$

¹Lembrando que, neste caso em particular, $\mathcal{F}_q = 1$.

$$-f^{(0)}\mathcal{F}_q \left[\frac{1}{\varrho} \frac{\partial E^{(1)}}{\partial \xi_i} \right] = \mathbf{I}_E \left[-h_1 \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \xi_i \right], \quad (5.46)$$

$$\begin{aligned} & -f^{(0)} \left[\xi_i \mathcal{F}_q \left(\frac{m}{kT} E^{(1)} \xi_j - \frac{\partial E^{(1)}}{\partial \xi_j} \right) + \frac{2}{3n} \left(B_{ij}^{(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) - T \frac{\partial B_{ij}^{(1)}}{\partial T} \right) \int \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \mathcal{Q}^{(0)R} d\mathbf{c} \right] \\ & + \mathbf{I}_R \left[-b_0^{(1)} \mathcal{S}_{5/2}^{(0)} \xi_{\langle i} \xi_{j \rangle} \right] - \mathbf{I}_E \left\{ -b_0^{(1)} \mathcal{S}_{5/2}^{(0)} \xi_{\langle i} \xi_{j \rangle}; -e_2^{(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2) \right\} = \mathbf{I}_E \left[-b_0^{(2)} \mathcal{S}_{5/2}^{(0)} \xi_{\langle i} \xi_{j \rangle} \right], \end{aligned} \quad (5.47)$$

$$f^{(0)}\mathcal{F}_q \left[\frac{2}{3} T \frac{\partial E^{(1)}}{\partial T} + \frac{1}{3} \xi_r \frac{\partial E^{(1)}}{\partial \xi_r} \right] = \mathbf{I}_E \left[-f_2 \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2) \right], \quad (5.48)$$

$$\begin{aligned} & f^{(0)} \left\{ -\mathcal{F}_q \left[\frac{E^{(1)}}{n} \int \mathcal{Q}^{(0)R} d\mathbf{c} + \frac{2}{3n} \left(E^{(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) - T \frac{\partial E^{(1)}}{\partial T} \right) \int \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \mathcal{Q}^{(0)R} d\mathbf{c} \right] \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{n} \int \mathcal{Q}^{(1)R} d\mathbf{c} + \frac{2}{3n} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \int \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \mathcal{Q}^{(1)R} d\mathbf{c} \right\} \\ & + \mathbf{I}_R \left[-e_2^{(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2) \right] - \mathbf{I}_E \left\{ -e_2^{(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2); -e_2^{(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2) \right\} = \mathbf{I}_E \left[-e_2^{(2)} \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2) \right]. \end{aligned} \quad (5.49)$$

As integrais reativa e elástica, que aparecem no lado esquerdo das equações (5.45)–(5.49), são definidas pelas expressões

$$\mathbf{I}_R[\phi] \equiv \int f^{(0)} f_1^{(0)} (\phi + \phi_1) \sigma^* g d\Omega d\mathbf{c}_1, \quad (5.50)$$

$$\mathbf{I}_E\{\phi; \psi\} \equiv \int f^{(0)} f_1^{(0)} (\phi' \psi_1' + \psi' \phi_1' - \phi \psi_1 - \psi \phi_1) \sigma g d\Omega d\mathbf{c}_1. \quad (5.51)$$

As soluções para os coeficientes da função $\Phi^{(1)}$ são obtidas ao se multiplicar as equações integrais (5.45)–(5.49) pelos polinômios $\mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \xi_i$, $\mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \xi_i$, $\mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}^2) \xi_{\langle i} \xi_{j \rangle}$, $\mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2)$ e $\mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2)$, respectivamente. Após a integração de cada equação² em $d\mathbf{c}$ chega-se ao resultado final, listado abaixo:

$$a_1^{(2)} = \frac{1}{1024} s^2 e^{-\epsilon^*} \left(128 \epsilon^{*3} + 580 \epsilon^{*2} + 732 \epsilon^* + 2479 \right) a_1^{(1)}, \quad (5.52)$$

$$b_0^{(2)} = -\frac{1}{3072} s^2 e^{-\epsilon^*} \left(524 \epsilon^{*2} + 1396 \epsilon^* + 4669 \right) b_0^{(1)}, \quad (5.53)$$

$$e_2^{(2)} = -\frac{1}{8192} s^4 e^{-2\epsilon^*} \left(32 \epsilon^{*6} - 96 \epsilon^{*5} + 384 \epsilon^{*4} + 864 \epsilon^{*3} + 378 \epsilon^{*2} - 650 \epsilon^* - 89 \right), \quad (5.54)$$

$$f_2 = \frac{1}{8} s^2 e^{-\epsilon^*} \left(\epsilon^{*3} - 3\epsilon^{*2} + \frac{3}{4} \epsilon^* \right) b_0^{(1)}, \quad (5.55)$$

$$h_1 = \frac{1}{8} s^2 e^{-\epsilon^*} \left(\epsilon^{*2} - \epsilon^* - \frac{1}{4} \right) a_1^{(1)}. \quad (5.56)$$

Os resultados apresentados acima foram encontrados utilizando-se o termo reativo proposto por Ross e Mazur. Porém, se o mesmo procedimento empregado anteriormente for repetido

²É listado no apêndice B o resultado final da integração das equações (5.45)–(5.49).

com a substituição apenas da integral reativa pelo modelo de Prigogine e Xhrouet, verifica-se que os coeficientes $a_1^{(2)}$, $b_0^{(2)}$ e $e_2^{(2)}$ assumem agora os valores

$$a_1^{(2)} = \frac{1}{3072} s^2 e^{-\varepsilon^*} (384\varepsilon^{*3} + 1228\varepsilon^{*2} + 148\varepsilon^* + 4365) a_1^{(1)}, \quad (5.57)$$

$$b_0^{(2)} = -\frac{1}{3072} s^2 e^{-\varepsilon^*} (12\varepsilon^{*2} - 652\varepsilon^* + 1597) b_0^{(1)}, \quad (5.58)$$

$$e_2^{(2)} = -\frac{1}{24576} s^4 e^{-2\varepsilon^*} (96\varepsilon^{*6} - 288\varepsilon^{*5} + 640\varepsilon^{*4} + 1056\varepsilon^{*3} + 238\varepsilon^{*2} + 1634\varepsilon^* + 501). \quad (5.59)$$

Os demais coeficientes, h_1 e f_2 , não apresentam alteração quando se trocam os termos reativos. Isso pode ser verificado através de uma inspeção das equações integrais (5.46) e (5.48), pois nenhuma delas depende das integrais reativas $\mathbf{I}_R[\phi]$.

5.6 Coeficientes de Transporte

A determinação da função de distribuição, concluída na seção anterior, marca o fechamento da teoria cinética para um sistema composto por um gás reativo que se encontra fora do equilíbrio. A partir de agora é possível investigar o quanto os efeitos químicos influenciam os processos de transporte nesse sistema em particular. Serão analisados o fluxo de energia, a transferência de momento linear e também a taxa (ou velocidade) de reação química.

Viscosidade Cisalhante

A teoria termodinâmica dos processos irreversíveis [66, 77] estabelece relações lineares entre as forças termodinâmicas (causa) e os fluxos termodinâmicos (efeito). Com relação ao transporte de momento, a lei de Navier-Stokes fornece uma equação constitutiva para o deviante do tensor pressão

$$p_{\langle ij \rangle} = -2\mu \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}}, \quad (5.60)$$

sendo μ o coeficiente de viscosidade de cisalhamento do gás. Desse modo, para determinar a viscosidade é necessário apenas calcular a parte sem traço do tensor pressão

$$p_{\langle ij \rangle} = \int m \xi_{\langle i} \xi_{j \rangle} f d\mathbf{c} = \int m \xi_{\langle i} \xi_{j \rangle} f^{(0)} (1 + \Phi^{(1)} + \Phi^{(2)}) d\mathbf{c}, \quad (5.61)$$

cuja integração na velocidade $d\mathbf{c}$ fornece uma relação entre $p_{\langle ij \rangle}$ e os coeficientes do desvio de primeira e segunda ordem da função de distribuição

$$p_{\langle ij \rangle} = -2nkT (b_0^{(1)} + b_0^{(2)}) \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}}. \quad (5.62)$$

A comparação direta entre a expressão obtida acima com a lei de Navier-Stokes, relação (5.60), torna possível a identificação do coeficiente de viscosidade

$$\mu = \mu^{(1)} + \mu^{(2)} \quad \text{com} \quad \mu^{(1)} = nkT b_0^{(1)} \quad \text{e} \quad \mu^{(2)} = nkT b_0^{(2)}. \quad (5.63)$$

$\mu^{(1)}$ e $\mu^{(2)}$ correspondem aos coeficientes de viscosidade obtidos através da segunda e terceira aproximações da função de distribuição, respectivamente. A segunda aproximação não carrega qualquer informação a respeito das interações reativas que o sistema experimenta e é equivalente à viscosidade de um gás monatômico ideal [1, 2]. O contrário acontece com $\mu^{(2)}$, que é função de $b_0^{(2)}$ e conseqüentemente depende dos parâmetros da reação. Para avaliar melhor como o processo de transporte de momento varia em função das características das reações é introduzido o coeficiente μ^* , definido com a razão entre as viscosidades calculadas através das duas aproximações

$$\mu^* \equiv \frac{\mu^{(2)}}{\mu^{(1)}} = \frac{b_0^{(2)}}{b_0^{(1)}}. \quad (5.64)$$

Uma análise da expressão (5.53) ou (5.58) permite afirmar que μ^* depende somente da energia de ativação e do fator estérico.

Viscosidade Volumétrica

Em geral, o traço do tensor pressão pode ser decomposto em duas partes: a pressão hidrostática do gás p e um termo que é denominado de **pressão dinâmica** ϖ

$$p_{rr} = 3(p + \varpi), \quad (5.65)$$

sendo que a equação constitutiva que a termodinâmica fornece para ϖ é

$$\varpi = -\eta \frac{\partial v_r}{\partial x_r}. \quad (5.66)$$

η é denominado de coeficiente de viscosidade volumétrica do gás. Em gases densos ou poliatômicos a viscosidade volumétrica fornece uma medida da resistência do gás a variações de densidade. Esta viscosidade é interpretada como um fenômeno de relaxação: em expansões ou contrações, o trabalho realizado pela pressão altera inicialmente a energia cinética de translação e, após algum tempo, a energia interna das moléculas. Este tempo finito necessário para a troca de energia translacional e interna faz surgir a viscosidade volumétrica. Para gases monatômicos inertes a viscosidade volumétrica é zero e o que se pretende a seguir é investigar como os processos reativos influenciam esse coeficiente.

A fim de calcular a viscosidade volumétrica do sistema sob análise, é feita inicialmente a substituição de f na definição do traço do tensor pressão

$$p_{rr} = \int m \xi_r \xi_r f d\mathbf{c} = \int m \xi^2 f^{(0)} (1 + \Phi^{(1)} + \Phi^{(2)}) d\mathbf{c}, \quad (5.67)$$

cujas integrações em $d\mathbf{c}$ fornece o resultado

$$p_{rr} = 3p. \quad (5.68)$$

Duas informações podem ser extraídas de (5.68). A primeira delas é que, enquanto a pressão hidrostática é definida exclusivamente pela função de Maxwell $f^{(0)}$, a pressão dinâmica só pode estar relacionada ao desvio da função de distribuição. E, embora o desvio de segunda ordem $\Phi^{(2)}$ possui um termo relativo ao divergente da velocidade, mesmo assim a viscosidade volumétrica do sistema é nula, da mesma forma que a pressão dinâmica. O fato de haver reações químicas não introduz no gás processos de relaxação que caracterizem uma viscosidade volumétrica.

Condutividade Térmica

O outro tipo de transporte que pode ser analisado é o de energia. A uniformidade da temperatura dentro de um gás é estabelecida graças aos movimentos e colisões moleculares, que juntos provocam a transferência de energia da região mais quente para a mais fria.

O transporte de energia no gás é caracterizado pelo vetor denominado **fluxo de calor**, que pode ser obtido da expressão geral (3.45), considerando agora um único constituinte na ausência de difusão

$$q_i = \int \frac{1}{2} m \xi^2 \xi_i f d\mathbf{c} = \int \frac{1}{2} m \xi^2 \xi_i f^{(0)} (1 + \Phi^{(1)} + \Phi^{(2)}) d\mathbf{c}. \quad (5.69)$$

Efetuada-se a integração em $d\mathbf{c}$, obtém-se

$$q_i = \frac{5}{2} \frac{n k^2 T}{m} (a_1^{(1)} + a_1^{(2)}) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{5}{2} \frac{k T}{m} h_1 \frac{\partial p}{\partial x_i}, \quad (5.70)$$

o que leva a concluir que, além do gradiente de temperatura, um gradiente de pressão pode também induzir um fluxo de calor entre regiões, cujas pressões sejam distintas.

Para determinar os coeficientes de transporte será introduzida aqui uma relação constitutiva entre o fluxo de energia e as forças termodinâmicas responsáveis pelo seu surgimento, que são o gradiente de temperatura e o gradiente de pressão

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} - \vartheta \frac{\partial p}{\partial x_i}. \quad (5.71)$$

Na equação constitutiva (5.71) λ denota o **coeficiente de condutividade térmica**, enquanto ϑ representa o coeficiente de condução de calor devido ao gradiente de pressão e não possui um nome específico.

Assim, a comparação direta entre (5.70) e (5.71) fornece as seguintes expressões para os coeficientes procurados

$$\lambda = \lambda^{(1)} + \lambda^{(2)} \quad \text{com} \quad \lambda^{(1)} = -\frac{5}{2} \frac{n k^2 T}{m} a_1^{(1)} \quad \text{e} \quad \lambda^{(2)} = -\frac{5}{2} \frac{n k^2 T}{m} a_1^{(2)}, \quad (5.72)$$

$$\vartheta = -\frac{5}{2} \frac{k T}{m} h_1. \quad (5.73)$$

$\lambda^{(1)}$ e $\lambda^{(2)}$ correspondem aos coeficientes obtidos com a segunda e terceira aproximação para a função de distribuição, respectivamente. De forma análoga ao que ocorreu com a viscosidade, o coeficiente $\lambda^{(1)}$ representa o coeficiente de condutividade térmica de um gás monatômico ideal [1, 2] e $\lambda^{(2)}$, proveniente da solução de Burnett, tem na sua definição as características da reação química. Também é útil definir aqui um outro coeficiente, que forneça informações a respeito da contribuição de $f^{(2)}$ à condutividade térmica de um gás ideal. Define-se com esse intento λ^*

$$\lambda^* \equiv \frac{\lambda^{(2)}}{\lambda^{(1)}} = \frac{a_1^{(2)}}{a_1^{(1)}}, \quad (5.74)$$

que depende apenas de $a_1^{(2)}$ e $a_1^{(1)}$ e é função dos mesmos parâmetros de μ^* , ou seja, energia de ativação e fator estérico.

Taxa de Reação Química

É possível utilizar também a teoria dos processos de transporte para analisar a taxa de reação química, que foi definida ao se estabelecer a equação de balanço da densidade do número de partículas em (3.32)

$$\mathcal{J} = \int f f_1 \sigma^* g d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1. \quad (5.75)$$

A grandeza $\mathcal{J}$ indica justamente a taxa de variação do número de partículas A provocada pela presença de reações químicas. A substituição de f em (5.75) por (3.52) leva à expressão

$$\mathcal{J} = \int f^{(0)} f_1^{(0)} \left(1 + 2\Phi^{(1)} + \Phi^{(1)}\Phi_1^{(1)} + 2\Phi^{(2)} \right) \sigma^* g d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1, \quad (5.76)$$

que, em analogia com (4.44), pode ser representada através dos coeficientes da taxa de reação

$$\mathcal{J} = n^2 \kappa^{(0)} + n^2 \kappa^{(1)} + n^2 \kappa^{(2)}, \quad (5.77)$$

sendo que os números entre parênteses indicam a ordem de cada coeficiente da taxa. Uma simples análise da ordem de grandeza dos termos relacionados a Φ em (5.76) torna possível identificar cada um desses coeficientes

$$\kappa^{(0)} = \int f^{(0)} f_1^{(0)} \sigma^* g d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1 \quad (5.78)$$

$$\kappa^{(1)} = \int f^{(0)} f_1^{(0)} \left(\Phi^{(1)} + \Phi_1^{(1)} \right) \sigma^* g d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1 \quad (5.79)$$

$$\kappa^{(2)} = \int f^{(0)} f_1^{(0)} \left(\Phi^{(1)}\Phi_1^{(1)} + \Phi^{(2)} + \Phi_1^{(2)} \right) \sigma^* g d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1. \quad (5.80)$$

O coeficiente da taxa de reação de menor ordem, $\kappa^{(0)}$, está de acordo com a constante de Arrhenius, conforme é possível verificar após a integração de (5.78)

$$\kappa^{(0)} = 4 d_R^2 \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\varepsilon^*}. \quad (5.81)$$

O resultado obtido acima é idêntico ao encontrado anteriormente em (4.15). Cabe lembrar, que $\kappa^{(0)}$ independe da afinidade ou da concentração.

Para identificar os coeficientes de ordem superior, efetua-se a substituição dos desvios da função de distribuição (5.26) e (5.44) em (5.79) e (5.80), respectivamente, e procede-se à integração nas velocidades, cujo resultado final pode ser sintetizado pelas relações

$$\kappa^{(1)} = \frac{1}{4} \kappa^{(0)} \left(\varepsilon^{*2} - \varepsilon^* - \frac{1}{4} \right) \mathbf{e}_2^{(1)} \mathcal{F}_q, \quad (5.82)$$

$$\begin{aligned} \kappa^{(2)} &= \frac{1}{4} \kappa^{(0)} \left(\varepsilon^{*2} - \varepsilon^* - \frac{1}{4} \right) \mathbf{e}_2^{(2)} \mathcal{F}_q \\ &\quad - \frac{1}{1024} \kappa^{(0)} \left(16\varepsilon^{*4} - 160\varepsilon^{*3} + 360\varepsilon^{*2} - 120\varepsilon^* - 15 \right) \left(\mathbf{e}_2^{(1)} \mathcal{F}_q \right)^2. \end{aligned} \quad (5.83)$$

Fixando o valor de $\kappa^{(0)}$ como referência, pode-se verificar como os coeficientes da taxa de reação de ordem superior a zero se comportam em relação ao valor estabelecido por Arrhenius. Para isso, são introduzidos os coeficientes relativos

$$\kappa^{(1)*} = \frac{\kappa^{(1)}}{\kappa^{(0)}} \quad \text{e} \quad \kappa^{(2)*} = \frac{\kappa^{(2)}}{\kappa^{(0)}}. \quad (5.84)$$

Analisando os coeficientes $e_2^{(1)}$ e $e_2^{(2)}$, torna-se possível concluir que tanto $\kappa^{(1)*}$ como $\kappa^{(2)*}$ independem das concentrações, mas são influenciados diretamente pela afinidade, que está presente na força química. Outro ponto que merece ser destacado é que, no caso específico abordado nesse capítulo, o módulo da força química atinge o seu valor máximo, ou seja, é unitário.

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados provenientes do estudo realizado nessa seção.

5.7 Resultados e Conclusões

A partir dos resultados obtidos na seção anterior procede-se ao estudo do comportamento dos coeficientes de transporte em função de duas variáveis: o fator estérico e a energia de ativação. Serão apresentados diagramas para a razão entre o coeficiente de transporte calculado através da terceira aproximação e da segunda aproximação, o que permite obter resultados que independem de características do fluido ou do constituinte, como por exemplo, massa, temperatura, concentração ou diâmetro molecular.

Para alguns coeficientes é possível comparar os resultados obtidos aqui com os encontrados na literatura. A opção pelo método de Chapman-Enskog em relação aos demais não foi ao acaso. O problema poderia ser resolvido através de qualquer método existente, como por exemplo o método de Grad [31] ou o combinado [78], mas para confrontar os resultados há necessidade de certificar-se que as aproximações sejam equivalentes. Os resultados encontrados na literatura e que serão apresentados a seguir foram todos calculados utilizando-se o método de Chapman-Enskog [1] através da terceira aproximação da função de distribuição. Isto garante que os resultados sejam oriundos da mesma aproximação, permitindo uma comparação direta.

Viscosidade Cisalhante

Na figura (5.1) é mostrado o comportamento de μ^* , definido como a razão entre as viscosidades calculadas com a terceira e segunda aproximações da função de distribuição, conforme (5.64), usando o modelo de Ross e Mazur para a equação de Boltzmann. As cinco curvas se referem à razão calculada para cinco valores de s , o fator estérico, em função da energia de ativação ε^* . Para $s = 1$ o coeficiente $\mu^{(2)}$ é maior que $\mu^{(1)}$ na região entre $0 < \varepsilon^* < 0,6$ aproximadamente, o que nesse caso implicaria uma viscosidade total negativa, violando assim a termodinâmica dos processos irreversíveis.

Para a mesma razão (5.64) calculada através do modelo de Prigogine e Xhrouet, o problema da viscosidade total ser negativa não ocorre, figura (5.2). O interessante aqui é

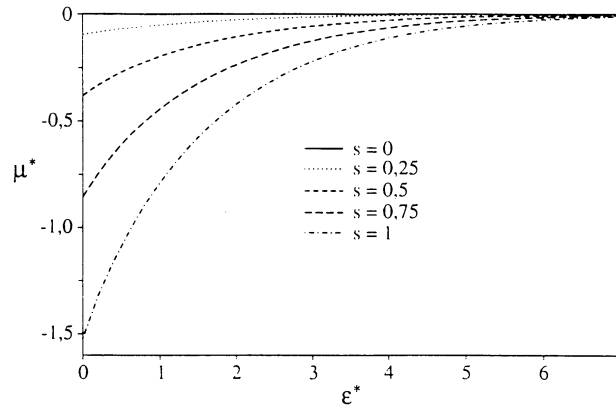


Figura 5.1: Diagrama de μ^* , obtido através do modelo de Ross e Mazur, em função da energia de ativação adimensional para vários fatores estéricos.

que μ^* assume valores negativos até $\varepsilon^* = 2,5$ e após esse valor a razão torna-se positiva.

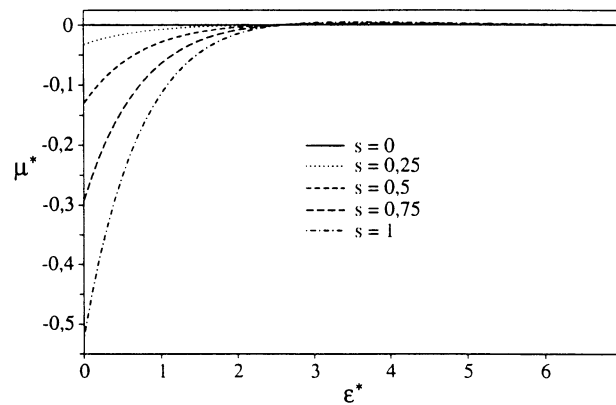


Figura 5.2: Diagrama de μ^* , obtido através do modelo de Prigogine e Xhrouet, em função da energia de ativação adimensional para vários fatores estéricos.

Nos dois casos, Ross e Mazur e Prigogine e Xhrouet, para altas energias de ativação, o valor calculado para $\mu^{(2)}$ se aproxima de zero, o que era esperado, pois nesse caso a probabilidade de ocorrência de colisões reativas é desprezível em relação às elásticas. No outro extremo, baixas energias de ativação, o resultado encontrado é o oposto, embora também esperado: a barreira energética a vencer na colisão reativa é menor, o que facilita as reações químicas, provocando um efeito maior na viscosidade.

Popielawski [32] e Dahler [28, 29] analisaram o comportamento da viscosidade de um gás com reações químicas. Enquanto Dahler utilizou um método muito particular de resolução e outro modelo de reação química, Popielawski seguiu o procedimento da terceira aproximação pelo método de Chapman-Enskog. Na figura (5.3) são mostrados o resultado de Popielawski e os que foram encontrados nesse trabalho seguindo o modelo de Ross e Mazur e Prigogine e Xhrouet. No caso do Popielawski, a equação de Boltzmann resolvida foi aquela proposta por Prigogine e Xhrouet. Observa-se que a aproximação obtida para a

equação (5.64) usando o modelo de Prigogine e Xhrouet tem um comportamento próximo ao resultado de Popielawski, inclusive com a alternância do sinal da viscosidade $\mu^{(2)}$, como pode ser visto no detalhe da figura.

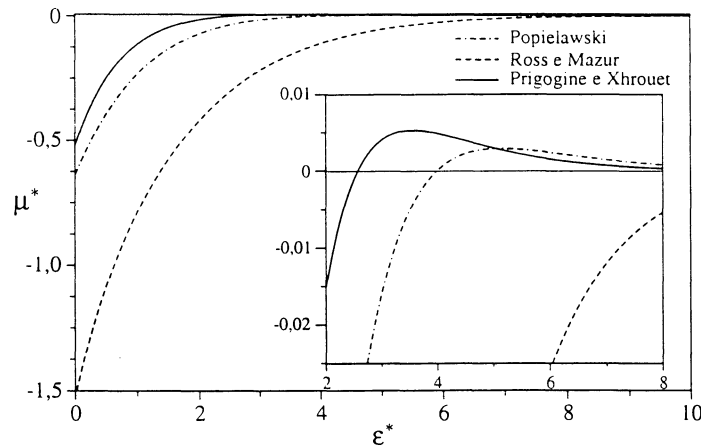


Figura 5.3: Diagrama de μ^* . A comparação é feita com os resultados obtidos nesse trabalho, através dos modelos de Ross e Mazur e Prigogine e Xhrouet, e aquele encontrado por Popielawski. Nos três resultados foi considerado $s = 1$.

Condutividade Térmica

A equação (5.74) fornece a razão entre as condutividades térmicas obtidas utilizando-se a terceira e a segunda aproximações para a função de distribuição, λ^* . Na figura (5.4) é possível observar que também nesse caso ocorre o problema de sinal: a condutividade fornecida pela terceira aproximação é negativa e possui módulo maior que aquela calculada através da segunda aproximação nas regiões entre $0 < \varepsilon^* < 2$ para $s = 1$ e entre $0 < \varepsilon^* < 0,6$ para $s = 0,75$. Nestas regiões a condutividade térmica total seria negativa, contrariando a teoria termodinâmica.

O resultado obtido usando-se o modelo de Prigogine e Xhrouet também apresenta o problema da condutividade total ser negativa numa faixa pequena de energia de ativação, como é possível observar na figura (5.5). Nesse caso o problema aparece para $s = 1$ e energia entre $0 < \varepsilon^* < 0,5$, aproximadamente.

Analisando as figuras (5.4) e (5.5) verifica-se que a condutividade $\lambda^{(2)}$ não apresenta mudança de sinal, sendo negativa para qualquer energia de ativação. A consequência desse fato é que a condutividade total $\lambda = \lambda^{(1)} + \lambda^{(2)}$ é menor que aquela fornecida por $\lambda^{(1)}$ o que contraria a previsão de Nernst [35] de um aumento na condutividade térmica do gás na presença de reações químicas.

O coeficiente de condução de calor devido ao gradiente de pressão ϑ é nulo quando se utiliza a segunda aproximação para a função de distribuição, o que torna impossível uma comparação direta entre as aproximações, como foi feito nos casos anteriores. Analisando-se porém, a equação (5.56) percebe-se que h_1 tem a mesma dimensão de $a_1^{(1)}$ (e $a_1^{(2)}$) e por este motivo é mostrado na figura (5.6) a razão entre estas constantes apenas para observar

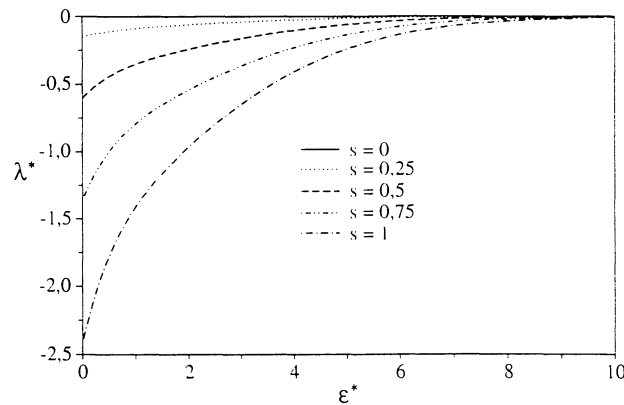


Figura 5.4: Diagrama de λ^* , obtido através do modelo de Ross e Mazur, em função da energia de ativação adimensional para vários fatores estéricos.

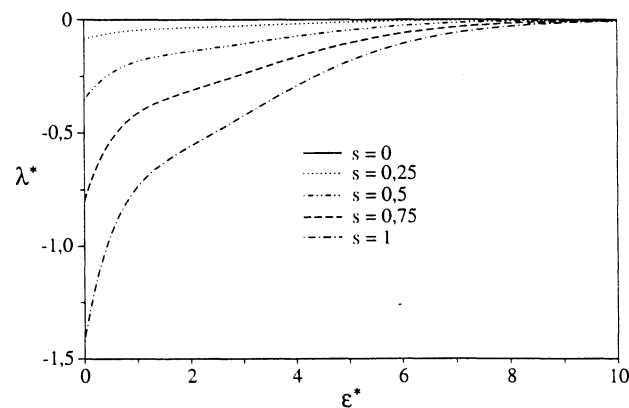


Figura 5.5: Diagrama de λ^* , obtido através do modelo de Prigogine e Xhrouet, em função da energia de ativação adimensional para vários fatores estéricos.

a ordem de grandeza. Não é possível concluir objetivamente aqui, pois esta é a primeira aproximação não nula para ϑ , que para esta situação independe do modelo adotado ser Ross e Mazur ou Popielawski.

Taxa de Reação Química

O coeficiente que indica a velocidade das reações químicas é mostrado nas figuras (5.7)–(5.10); para cinco valores de fatores estéricos. Este é o único coeficiente de transporte cuja solução obtida através da primeira aproximação para a função de distribuição, $f^{(0)}$, é não-nula. Na figura (5.7) é exposto o comportamento de $\kappa^{(1)*}$, definido na equação (2.130). Para esse caso, o resultado obtido é independente do modelo utilizado ser o de Ross e Mazur ou Prigogine e Xhrouet. $\kappa^{(1)*}$ é positivo para qualquer energia de ativação. Nas figuras (5.8) e (5.9), observa-se como varia $\kappa^{(2)*}$ em função da energia de ativação para os dois modelos analisados nesse trabalho. Nesses casos o comportamento dos dois diagramas indica que a diferença entre os modelos não é significativa para esse coeficiente.

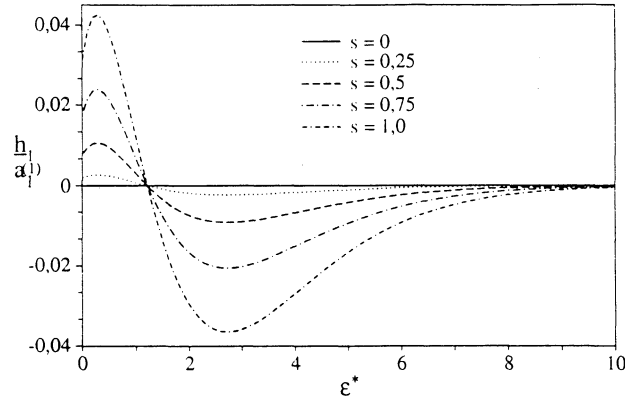


Figura 5.6: Diagrama de $h_1/a_1^{(1)}$ em função da energia de ativação adimensional.

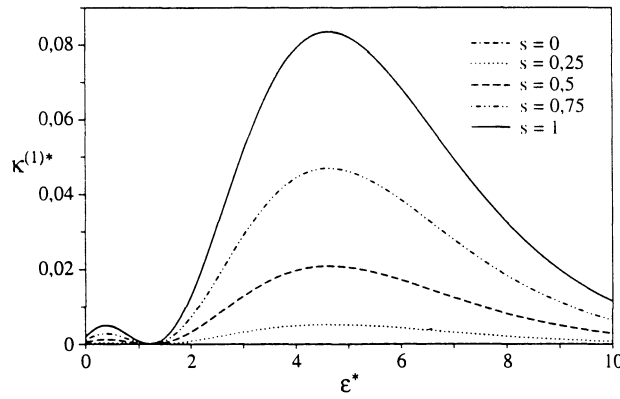


Figura 5.7: Diagrama de $\kappa^{(1)*}$ em função da energia de ativação adimensional para vários fatores estéricos.

É possível determinar a variação relativa da taxa de reação, usando as equações (5.77) e (5.84), como sendo

$$\frac{\kappa^{(0)} - \kappa}{\kappa^{(0)}} = \frac{\kappa^{(0)} - (\kappa^{(0)} + \kappa^{(1)} + \kappa^{(2)})}{\kappa^{(0)}} = -(\kappa^{*(1)} + \kappa^{*(2)}).$$

Com base na relação anterior apresenta-se na figura (5.10) o comportamento de $-(\kappa^{(1)*} + \kappa^{(2)*})$ em função da energia de ativação. Da mesma forma que Shizgal [19] observa em seu trabalho, os resultados obtidos para a variação da taxa de reação química em relação ao valor em equilíbrio indicam que esse atinge o valor mínimo de $-0,07 \kappa^{(0)}$, aproximadamente, para $\varepsilon^* = 5$. A partir daí, à medida que a energia de ativação cresce, a taxa de reação total, κ , vai se aproximando do valor em equilíbrio $\kappa^{(0)}$. Há uma pequena região entre $1,2 < \varepsilon^* < 1,9$ onde a variação da taxa de reação é maior que o valor em equilíbrio $\kappa^{(0)}$.

Quando os resultados de $\kappa^{(1)*}$ e $\kappa^{(2)*}$ são comparados aos resultados provenientes de Shizgal [19] observa-se uma concordância total para $\kappa^{(1)*}$: não há absolutamente qualquer diferença entre as duas soluções. Para $\kappa^{(2)*}$ só é possível uma comparação para três valores de ε^* : 0, 5 e 10. Os resultados são apresentados na tabela (5.1).

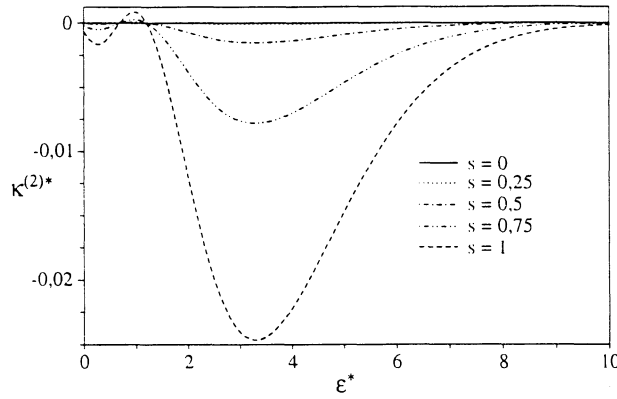


Figura 5.8: Diagrama de $\kappa^{(2)*}$, obtido através do modelo de Ross e Mazur, em função da energia de ativação adimensional para vários fatores estéricos.

ε^*	Shizgal	Presente trabalho
0	$-0,2011 \times 10^{-3}$	$-0,6647 \times 10^{-3}$
5	$-0,1918 \times 10^{-1}$	$-0,1473 \times 10^{-1}$
10	$-0,3329 \times 10^{-3}$	$-0,1620 \times 10^{-3}$

Tabela 5.1: Comparação entre os valores obtidos por Shizgal e esse trabalho para $\kappa^{(2)*}$.

Um dos problemas que surgiram na análise dos coeficientes de transporte foi quanto à violação do resultado da termodinâmica dos processos irreversíveis, que afirma que os coeficientes de viscosidade de cisalhamento e de condutividade térmica são todos positivos. Ora, os resultados analisados aqui apresentaram esta falha na região de baixa energia de ativação. Para esta situação há que se tomar cuidado com relação à convergência da série

$$f = f^{(0)} + \theta f^{(1)} + \theta^2 f^{(2)},$$

admitida na solução da equação de Boltzmann. Para que essa expansão de f seja válida, é necessário que o parâmetro θ seja pequeno, caso contrário a série não convergirá. Cabe lembrar que θ foi definido como a razão entre o número de Knudsen elástico e reativo

$$\theta = \frac{Kn_E}{Kn_R}.$$

Porém, tanto Kn_E quanto Kn_R estão relacionados com o inverso da seção de choque, de tal forma que é possível expressar θ como

$$\theta \approx \sigma^*/\sigma.$$

Este é o problema: à medida que a energia de ativação diminui, a seção de choque reativa torna-se maior, assim como o parâmetro θ , comprometendo a convergência da expansão da função de distribuição. Portanto, as soluções obtidas na região de baixa energia de ativação devem, de fato, ser desconsideradas, uma vez que invalidam a solução apresentada para f e apresentam resultados que violam a termodinâmica.

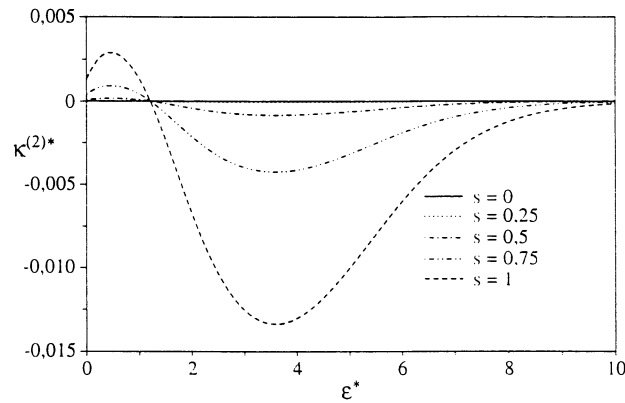


Figura 5.9: Diagrama de $\kappa^{(2)*}$, obtido através do modelo de Prigogine e Xhrouet, em função da energia de ativação adimensional para vários fatores estéricos.

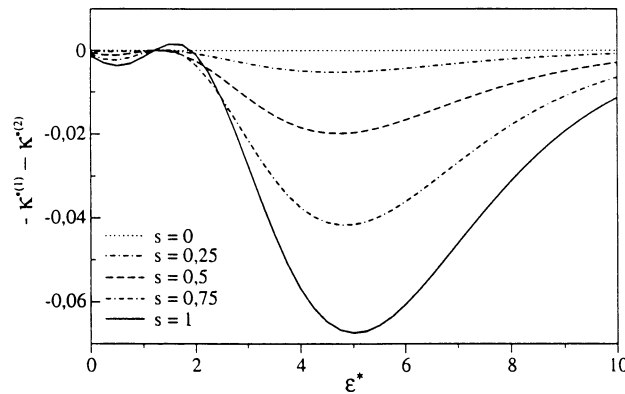


Figura 5.10: Diagrama de $-(\kappa^{(1)*} + \kappa^{(2)*})$ em função da energia de ativação adimensional para vários fatores estéricos, considerando o modelo de Ross e Mazur.

Outro fato verificado foi o comportamento para alta e baixa energia de ativação. Em todos os diagramas ficou claro que a menor contribuição das reações químicas aos coeficientes de transporte ocorria para altas energias de ativação. Esta situação é esperada, pois quanto maior a energia de ativação, menor é a seção de choque reativa em relação à elástica. O contrário também foi verificado, pois à medida que diminui a energia de ativação, a contribuição das reações químicas aos coeficientes de transporte aumenta.

Para todos os coeficientes de transporte analisados aqui há que se ressaltar que tomando o fator estérico igual a zero, não há qualquer contribuição proveniente das reações químicas. Isto também era previsível, uma vez que para $s = 0$, a seção de choque é nula.

Como a força química é um escalar, não há acoplamento direto entre esse tipo de força com forças vetoriais (gradiente de temperatura e pressão) e nem com forças tensoriais (deviante da velocidade). Portanto, só é possível obter acoplamento para ordens de aproximação superiores à segunda como foi o caso visto aqui com a terceira aproximação da função de distribuição, através de produtos entre forças. É por esta razão que a segunda aproximação forneceu os resultados já conhecidos da literatura de gases inertes [1, 2].

Capítulo 6

Processos Afastados do Estado de Equilíbrio Químico – II

Como última aplicação da teoria e encerrando a análise de misturas compostas por dois constituintes, apresenta-se o caso de um sistema afastado do equilíbrio, onde podem estar presentes tanto os reagentes como também os produtos, diferentemente do capítulo anterior. A vantagem que esta análise propicia é o fato de, como caso limite, ser possível verificar o que acontece quando nesta teoria se considera a concentração de produtos como sendo zero. Outro estudo abordado neste capítulo foi baseado na investigação de sistemas caracterizados por apenas uma direção da reação. A comparação dos resultados obtidos para este caso com a situação reversível foi realizada com o intuito de analisar a influência da reação reversa na teoria dos processos reativos.

6.1 Reações Reversíveis e Irreversíveis

Seja uma mistura composta pelos constituintes A e B , que não possuem estrutura interna. Considerando o caso em que o sistema está afastado do estado de equilíbrio químico sob um regime lento de reações, quando comparado à frequência de interações elásticas, a equação de Boltzmann que descreve a evolução dinâmica da função de distribuição de cada constituinte é aquela introduzida anteriormente em (3.49)

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} - Q_\alpha^R = \frac{1}{\theta} \sum_{\beta=A}^B \int \left(f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta \right) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega dc_\beta, \quad (6.1)$$

sendo $\theta \ll 1$ um parâmetro utilizado apenas para diferenciar a ordem de grandeza entre as integrais elásticas e as reativas. O termo Q_α^R , que contém todas as informações a respeito da interação química, pode ser expresso de diferentes formas, dependendo da situação que se deseja analisar. Há na literatura [5, 25] alguns estudos voltados à análise da taxa de reação tanto para o caso de reações reversíveis



como para o caso de uma direção preferencial, classificada como irreversível



Esta reação pode ainda ser considerada na etapa inicial, mas ao contrário do caso analisado no capítulo anterior, a concentração dos produtos é levada em conta aqui. É claro que, à medida que a concentração de B vai se tornando significativa, as reações reversas passam a ser numerosas e a reação não pode mais ser classificada como irreversível. Serão abordadas a partir de agora, tanto a reação reversível (6.2) como a irreversível (6.3), considerando ambas afastadas do estado de equilíbrio químico.

6.2 O Termo Reativo

Do ponto de vista prático, porém, a única diferença entre as reações (6.2) e (6.3) está simplesmente na forma do termo reativo. Enquanto o termo para a reação reversível deve conter os dois tipos de reações possíveis, para o caso descrito por (6.3) há que se levar em conta apenas a reação direta.

A forma de Q_α^R para reações reversíveis do tipo (6.2) é idêntica àquela empregada no capítulo 4, no qual se considerou os processos reativos rápidos, relação (4.2)

$$Q_\alpha^R = \int \left(f'_\gamma f'_{\gamma_1} - f_\alpha f_{\alpha_1} \right) g_\alpha \sigma_\alpha^* d\Omega d\mathbf{c}_{\alpha_1}, \quad \alpha, \gamma = A, B \quad \text{e} \quad \gamma \neq \alpha. \quad (6.4)$$

Em relação à reação irreversível, existe apenas uma única maneira de expressar Q_A^R . Esta integral já foi utilizada anteriormente, quando se analisou o caso irreversível na ausência total de produtos, relação (5.12). Naquela ocasião se considerou apenas a destruição de espécies A

$$Q_A^R = - \int f_A f_{A_1} g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}_{A_1}, \quad (6.5)$$

que ocorria durante a reação $A + A \rightarrow$ produtos. Do ponto de vista da espécie A , este caso é idêntico ao representado pela reação (6.3).

Por outro lado, há distintas formulações para a integral que representa a produção de espécies B durante a reação direta, Q_B^R . Por exemplo, Napier e Shizgal [25, 23] propuseram o seguinte termo reativo ao analisarem a reação (6.3)

$$Q_B^R = \int f'_A f'_{A_1} g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}'_{A_1}, \quad (6.6)$$

o qual contém termos pós-colisionais e depende da seção de choque da reação direta. Porém, a primeira aproximação para a integral (6.6) foi transformada por Napier e Shizgal, após uma série de manipulações, em uma expressão bastante simplificada

$$Q_B^{(0)R} = \pi d_R^2 \left(\frac{n_A}{n_B} \right)^2 e^{-\epsilon^*} f_B^{(0)} \int f_{B_1}^{(0)} g_B d\mathbf{c}_{B_1}, \quad (6.7)$$

que pode ser vista como uma integral elástica, cuja seção de choque total é unitária.

Cukrowski *et al* [5] consideraram uma situação mais simples ainda, admitindo o termo reativo para o constituinte B como sendo simplesmente o negativo da expressão (6.5), a integral que representa a destruição das espécies A .

Analisando tanto a expressão sugerida por Napier e Shizgal como a representação utilizada por Cukrowski *et al*, decidiu-se por introduzir neste trabalho uma nova proposta para o termo integral

$$\mathcal{Q}_B^R = \frac{f_B}{n_B} \int f'_A f'_{A_1} g'_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}'_{A_1} d\mathbf{c}'_A, \quad (6.8)$$

que é uma função explícita da função de distribuição do constituinte B . A densidade n_B aparece apenas por questões de normalização. A motivação para tal escolha está no fato de que a equação de Boltzmann (6.1) para os produtos da reação é uma equação essencialmente para f_B e por esta razão espera-se também que o termo reativo reflita esta característica¹.

A opção para estudar os processos irreversíveis será através do termo reativo de Napier e Shizgal e do termo alternativo (6.8). Entretanto, independente do termo reativo que for utilizado ao tratar as reações irreversíveis, deve ser destacado que, de maneira análoga ao que ocorreu no capítulo 5, não é possível empregar o princípio da reversibilidade microscópica, uma vez que nesses casos as reações reversas estão sendo desconsideradas.

Reações Reversíveis

Da mesma forma como foi desenvolvido nos capítulos 4 e 5, após a definição dos termos reativos é preciso determinar as aproximações de cada integral, que serão posteriormente utilizadas na solução da equação de Boltzmann.

A integral reativa (6.4) pode ser expandida em uma série conforme (3.54), bastando para isso substituir f_α por (3.88). A primeira aproximação do termo reativo para o constituinte A é obtida quando se considera f_A igual à função de Maxwell $f_A^{(0)}$

$$\mathcal{Q}_A^{(0)R} = \int \left(f_B^{(0)} f_{B_1}^{(0)} - f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)} \right) g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}_{A_1}. \quad (6.9)$$

A substituição de (3.56) em (6.9) leva à seguinte expressão

$$\mathcal{Q}_A^{(0)R} = - \left[1 - \exp \left(-\frac{\mathcal{A}}{kT} \right) \right] \int f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)} g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}_{A_1}. \quad (6.10)$$

Ao invés de introduzir a força química $\mathcal{F}_q$ no lugar do termo entre colchetes, será adotado a partir de agora o mesmo procedimento desenvolvido por Napier e Shizgal [25, 23], sendo que esta escolha permitirá ao final uma comparação dos resultados. Com este intuito, a afinidade será trocada pelo calor de reação, conforme (3.61) e (3.62)

$$\mathcal{Q}_A^{(0)R} = - \left[1 - \left(\frac{n_B}{n_A} \right)^2 e^{-E^*} \right] \int f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)} g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}_{A_1}. \quad (6.11)$$

¹Lembrando que um dos procedimentos do método de Chapman-Enskog utilizado para solucionar a equação de Boltzmann consiste em multiplicar a equação integral por uma função $\psi_B \equiv \psi_B(\xi_i^B)$ e depois integrar a equação resultante no espaço da velocidade $d\mathbf{c}_B$.

Um procedimento idêntico ao utilizado para obter (6.11) conduz à relação para o constituinte B

$$\mathcal{Q}_B^{(0)R} = - \left[1 - \left(\frac{n_A}{n_B} \right)^2 e^{E^*} \right] \int f_B^{(0)} f_{B_1}^{(0)} g_B \sigma_B^* d\Omega d\mathbf{c}_{B_1}. \quad (6.12)$$

Como as primeiras aproximações de $\mathcal{Q}_\alpha^{(0)R}$ dependem apenas da função de Maxwell, a integração de cada termo é bastante simples. O resultado final é

$$\int \mathcal{Q}_A^{(0)R} d\mathbf{c}_A = -n_A^2 \kappa_d^{(0)} + n_B^2 \kappa_r^{(0)}, \quad \int \mathcal{Q}_B^{(0)R} d\mathbf{c}_B = -n_B^2 \kappa_r^{(0)} + n_A^2 \kappa_d^{(0)}. \quad (6.13)$$

$\kappa_r^{(0)}$ e $\kappa_d^{(0)}$ são os coeficientes de Arrhenius definidos anteriormente, em (4.15). Através da comparação das duas expressões em (6.13) verifica-se que a soma delas é nula, refletindo o fato da produção do balanço da densidade total do número de partículas ser zero, conforme (3.38).

Em relação à segunda aproximação para a integral (6.4), substitui-se f_α pela função de distribuição de segunda ordem, $f_\alpha^{(1)} \equiv f_\alpha^{(0)} \Phi_\alpha^{(1)}$, obtendo assim

$$\mathcal{Q}_A^{(1)R} = \int f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)} \left[\left(\frac{n_B}{n_A} \right)^2 e^{-E^*} (\Phi_B'^{(1)} + \Phi_{B_1}'^{(1)}) - \Phi_A^{(1)} - \Phi_{A_1}'^{(1)} \right] g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}_{A_1}, \quad (6.14)$$

$$\mathcal{Q}_B^{(1)R} = \int f_B^{(0)} f_{B_1}^{(0)} \left[\left(\frac{n_A}{n_B} \right)^2 e^{E^*} (\Phi_A'^{(1)} + \Phi_{A_1}'^{(1)}) - \Phi_B^{(1)} - \Phi_{B_1}'^{(1)} \right] g_B \sigma_B^* d\Omega d\mathbf{c}_{B_1}. \quad (6.15)$$

Tanto (6.14) como (6.15) foram linearizadas, sendo que o produto entre dois desvios da função de distribuição foi desconsiderado. Quando o desvio da função de distribuição $\Phi_\alpha^{(1)}$ for conhecido, será então possível determinar a integral de $\mathcal{Q}_\alpha^{(1)R}$.

Reações Irreversíveis - Reagente

Em relação à reação irreversível $A + A \rightarrow B + B$, a integral que representa a contínua destruição de reagentes, (6.5), é dada pela relações

$$\mathcal{Q}_A^{(0)R} = - \int f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)} g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}_{A_1}, \quad (6.16)$$

$$\mathcal{Q}_A^{(1)R} = - \int f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)} (\Phi_A^{(1)} + \Phi_{A_1}^{(1)}) g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}_{A_1}, \quad (6.17)$$

que expressam a primeira e a segunda aproximação, respectivamente. A equação (6.16) pode ser facilmente integrada na velocidade $d\mathbf{c}_A$. O resultado final é

$$\int \mathcal{Q}_A^{(0)R} d\mathbf{c}_A = -n_A^2 \kappa_d^{(0)}, \quad (6.18)$$

Como mencionado anteriormente, estas integrais já foram apresentadas no capítulo 5, conforme (5.13)–(5.15).

Reações Irreversíveis - Termo Napier & Shizgal

A primeira aproximação para o termo reativo proposto por Napier e Shizgal corresponde à expressão (6.7)

$$\mathcal{Q}_B^{(0)R} = \pi d_R^2 \left(\frac{n_A}{n_B} \right)^2 e^{-\varepsilon^*} \int f_B^{(0)} f_{B_1}^{(0)} g_B d\mathbf{c}_{B_1}, \quad (6.19)$$

enquanto a segunda aproximação, segue o mesmo padrão empregado, por exemplo, para obter (6.15)

$$\mathcal{Q}_B^{(1)R} = \pi d_R^2 \left(\frac{n_A}{n_B} \right)^2 e^{-\varepsilon^*} \int f_B^{(0)} f_{B_1}^{(0)} \left(\Phi_B^{(1)} + \Phi_{B_1}^{(1)} \right) g_B d\mathbf{c}_{B_1}. \quad (6.20)$$

A integração de (6.19) fornece um resultado já conhecido

$$\int \mathcal{Q}_B^{(0)R} d\mathbf{c}_B = n_A^2 \kappa_d^{(0)}, \quad (6.21)$$

e também esperado, pois a soma das expressões (6.21) e (6.18) só poderia ser nula.

Reações Irreversíveis - Termo Alternativo

Em (6.8) foi apresentada uma nova proposta para o termo reativo relacionado à produção do constituinte B durante uma reação química. As primeiras aproximações correspondem às expressões

$$\mathcal{Q}_B^{(0)R} = n_A^2 \kappa_d^{(0)} \frac{f_B^{(0)}}{n_B}, \quad (6.22)$$

$$\mathcal{Q}_B^{(1)R} = n_A^2 \kappa_d^{(0)} \frac{f_B^{(0)}}{n_B} \Phi_B^{(1)} + \frac{f_B^{(0)}}{n_B} \int f_A^{(0)'} f_{A_1}^{(0)'} \left(\Phi_A^{(1)} + \Phi_{A_1}^{(1)} \right) g_A' \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}'_{A_1} d\mathbf{c}'_A. \quad (6.23)$$

Cabe lembrar que as equações (6.22) e (6.23) foram simplificadas, utilizando-se para isso o resultado da integral reativa

$$\int f_A^{(0)'} f_{A_1}^{(0)'} g_A' \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}'_{A_1} d\mathbf{c}'_A = n_A^2 \kappa_d^{(0)}. \quad (6.24)$$

A integração de (6.22) pode ser facilmente realizada, encontrando-se uma expressão idêntica à (6.21)

$$\int \mathcal{Q}_B^{(0)R} d\mathbf{c}_B = n_A^2 \kappa_d^{(0)}. \quad (6.25)$$

6.3 Termos de Produção

Nas equações de balanço (3.32) e (3.46) foram apenas indicados os termos de produção do balanço de densidade parcial do número de partículas e da temperatura. As produções que aparecem nas derivadas de ordem zero são facilmente determinadas, pois estão relacionadas às funções de Maxwell.

Assim, se a reação for reversível, a produção do balanço da densidade (3.32) é uma combinação dos coeficientes de Arrhenius para a reação direta e reversa, conforme (6.13). Entretanto, no caso irreversível essa produção está relacionada exclusivamente ao coeficiente de Arrhenius da reação direta, como pode ser verificado através das equações (6.18), (6.21) e (6.25).

A produção do balanço da temperatura (3.46) é composta por uma soma, que pode ainda ser escrita de uma maneira simplificada

$$-\frac{2}{3} \frac{1}{nk} \sum_{\alpha=A}^B \int \epsilon_{\alpha} Q_{\alpha}^{(0)R} d\mathbf{c}_{\alpha} = -\frac{2}{3} \frac{1}{nk} (\epsilon_A - \epsilon_B) \int Q_A^{(0)R} d\mathbf{c}_A, \quad (6.26)$$

uma vez que a integral de $Q_B^{(0)R}$ é igual à integral de $-Q_A^{(0)R}$. Substituindo-se o resultado da integral na expressão anterior e lembrando que o calor de reação foi definido como $E \equiv 2(\epsilon_A - \epsilon_B)$, obtém-se finalmente as relações procuradas

$$-\frac{2}{3} \frac{1}{nk} \sum_{\alpha=A}^B \int \epsilon_{\alpha} Q_{\alpha}^{(0)R} d\mathbf{c}_{\alpha} = \frac{1}{3} \frac{E}{nk} (n_A^2 \kappa_d^{(0)} - n_B^2 \kappa_r^{(0)}), \quad (6.27)$$

$$-\frac{2}{3} \frac{1}{nk} \sum_{\alpha=A}^B \int \epsilon_{\alpha} Q_{\alpha}^{(0)R} d\mathbf{c}_{\alpha} = \frac{1}{3} \frac{E}{nk} n_A^2 \kappa_d^{(0)}, \quad (6.28)$$

que correspondem à primeira aproximação da produção do balanço da temperatura para reações reversíveis e irreversíveis, respectivamente. De forma análoga são definidas as segundas aproximações, que dependem do desvio da função de distribuição $\Phi_{\alpha}^{(1)}$.

6.4 A Solução de Primeira Ordem

Admitindo que a solução de ordem zero é a função de Maxwell, definida em (3.56), o próximo passo consiste em resolver a equação (3.80)

$$\begin{aligned} & f_{\alpha}^{(0)} \left\{ \xi_i^{\alpha} \xi_j^{\alpha} \frac{m}{kT} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} - S_{3/2}^{(1)}(C_{\alpha}^2) \xi_i^{\alpha} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{n}{n_{\alpha}} \xi_i^{\alpha} d_i^{\alpha} \right. \\ & \left. + \left[\frac{1}{n_{\alpha}} \int Q_{\alpha}^{(0)R} d\mathbf{c}_{\alpha} + \frac{2}{3p} S_{1/2}^{(1)}(C_{\alpha}^2) \sum_{\beta=A}^B \int \epsilon_{\beta} Q_{\beta}^{(0)R} d\mathbf{c}_{\beta} \right] \right\} - Q_{\alpha}^{(0)R} = \\ & = \sum_{\beta=A}^B \int f_{\alpha}^{(0)} f_{\beta}^{(0)} (\Phi_{\beta}^{\prime(1)} + \Phi_{\alpha}^{(1)} - \Phi_{\beta}^{(1)} - \Phi_{\alpha}^{(1)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_{\beta}, \quad \alpha = A, B, \end{aligned} \quad (6.29)$$

ou seja, encontrar $f_{\alpha}^{(1)} = f_{\alpha}^{(0)} \Phi_{\alpha}^{(1)}$. Para isso, propõe-se, com base no lado esquerdo de (6.29), a seguinte representação para o desvio da função de distribuição de primeira ordem

$$\Phi_{\alpha}^{(1)} = -A_i^{\alpha(1)} \frac{\partial T}{\partial x_i} - B_{ij}^{\alpha(1)} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} - D_i^{\alpha(1)} d_i^{\alpha} - E^{\alpha(1)} \mathcal{F}_q, \quad (6.30)$$

sendo $A_i^{\alpha(1)}$ e $D_i^{\alpha(1)}$ vetores, $B_{ij}^{\alpha(1)}$ um tensor e $E^{\alpha(1)}$ um escalar. No caso do sistema estar totalmente afastado do equilíbrio químico, a força química atinge seu valor máximo, ou seja, $\mathcal{F}_q = 1$. Todas as novas grandezas introduzidas em (6.30), $A_i^{\alpha(1)}$, $D_i^{\alpha(1)}$, $B_{ij}^{\alpha(1)}$ e $E^{\alpha(1)}$, são funções das velocidades peculiares ξ_i^α e podem também depender dos campos densidade n_α e temperatura T .

Da mesma maneira que ocorreu nos capítulos 4 e 5, supõe-se também que $A_i^{\alpha(1)}$, $B_{ij}^{\alpha(1)}$, $D_i^{\alpha(1)}$ e $E^{\alpha(1)}$ possam ser expandidos em séries convergentes

$$A_i^{\alpha(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \frac{1}{T}, \quad (6.31)$$

$$B_{ij}^{\alpha(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} b_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{5/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \frac{m}{kT}, \quad (6.32)$$

$$D_i^{\alpha(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} d_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha, \quad (6.33)$$

$$E^{\alpha(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} e_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2), \quad (6.34)$$

utilizando para isso os polinômios de Sonine das velocidades peculiares $\mathcal{S}_n^{(r)}(\mathcal{C}_\alpha^2)$. A vantagem deste procedimento é obter coeficientes, no caso $a_n^{\alpha(1)}$, $b_n^{\alpha(1)}$, $d_n^{\alpha(1)}$ e $e_n^{\alpha(1)}$, que independem da velocidade ξ_i^α e são funções apenas da densidade n_α e da temperatura T .

À exceção do coeficiente relacionado ao divergente da velocidade, serão considerados apenas os dois primeiros termos de cada expansão nos polinômios em (6.31)–(6.34), resultando para a primeira aproximação do desvio a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \Phi_\alpha^{(1)} = & - \sum_{n=0}^1 a_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} - b_0^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \frac{m}{kT} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j\rangle}} \\ & - \sum_{n=0}^1 d_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha d_i^A - \sum_{n=1}^2 e_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \mathcal{F}_q. \end{aligned} \quad (6.35)$$

Cabe lembrar que, por causa da restrição (3.60) a qual estão sujeitos os coeficientes, valem as seguintes condições

$$a_0^{B(1)} = -\frac{n_A}{n_B} a_0^{A(1)}, \quad d_0^{B(1)} = -\frac{n_A}{n_B} d_0^{A(1)}, \quad e_1^{B(1)} = -\frac{n_A}{n_B} e_1^{A(1)}, \quad (6.36)$$

e ainda $e_0^{\alpha(1)} = 0$, que por ser nulo já foi devidamente excluído do desvio (6.35).

O procedimento para determinar os coeficientes $a_0^{\alpha(1)}$, $a_1^{\alpha(1)}$, $b_0^{\alpha(1)}$, $d_0^{\alpha(1)}$, $d_1^{\alpha(1)}$, $e_1^{\alpha(1)}$ e $e_2^{\alpha(1)}$ é o mesmo empregado anteriormente: inicialmente substitui-se (6.35) em (6.29) e iguala-se os termos de mesma força, obtendo-se dessa maneira um conjunto de equações integrais lineares para cada coeficiente

$$-\xi_{\langle i}^\alpha \xi_{j\rangle}^\alpha f_\alpha^{(0)} = \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_E \left[b_0^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_{\langle i}^\alpha \xi_{j\rangle}^\alpha ; b_0^{\beta(1)} \mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\beta^2) \xi_{\langle i}^\beta \xi_{j\rangle}^\beta \right], \quad (6.37)$$

$$\mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha f_\alpha^{(0)} = \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_E \left[\sum_{n=0}^1 \mathbf{a}_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha ; \sum_{n=0}^1 \mathbf{a}_n^{\beta(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\beta^2) \xi_i^\beta \right], \quad (6.38)$$

$$-\nu_\alpha \frac{n}{n_\alpha} \xi_i^\alpha f_\alpha^{(0)} = \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_E \left[\sum_{n=0}^1 \mathbf{d}_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha ; \sum_{n=0}^1 \mathbf{d}_n^{\beta(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\beta^2) \xi_i^\beta \right], \quad (6.39)$$

$$\begin{aligned} - \left\{ \left(n_A^2 \kappa_d^{(0)} - n_B^2 \kappa_r^{(0)} \right) \left(\frac{\nu_\alpha}{n_\alpha} - \frac{E}{3p} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \right) + \left[1 - \left(\frac{n_\gamma}{n_\alpha} \right)^2 e^{\nu_\alpha E^*} \right] \int f_{\alpha_1}^{(0)} g_\alpha \sigma_\alpha^* d\Omega d\mathbf{c}_{\alpha_1} \right\} f_\alpha^{(0)} \\ = \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_E \left[\sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) ; \sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{\beta(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\beta^2) \right]. \end{aligned} \quad (6.40)$$

À exceção da equação (6.40), que foi construída a partir do termo reversível (6.11), todas as demais (6.37)–(6.39) valem tanto para o caso reversível quanto para o irreversível. Em relação a este último, não é possível generalizar e obter uma única equação para $\mathbf{e}_1^{\alpha(1)}$, uma vez que os termos reativos são diferentes. Por exemplo, a equação para o constituinte A tem a seguinte forma

$$\begin{aligned} \left[n_A^2 \kappa_d^{(0)} \left(\frac{1}{n_A} + \frac{E}{3p} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_A^2) \right) - \int f_{A_1}^{(0)} g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}_{A_1} \right] f_A^{(0)} \\ = \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_E \left[\sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{A(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_A^2) ; \sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{\beta(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\beta^2) \right], \end{aligned} \quad (6.41)$$

enquanto para a espécie B são obtidas as equações

$$- \left[n_A^2 \kappa_d^{(0)} \left(\frac{1}{n_B} - \frac{E}{3p} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) \right) - \pi d_R^2 \left(\frac{n_A}{n_B} \right)^2 e^{-\epsilon^*} \int f_{B_1}^{(0)} g_B \sigma_B^* d\Omega d\mathbf{c}_{B_1} \right] f_B^{(0)} = \text{L.D.} \quad (6.42)$$

$$n_A^2 \kappa_d^{(0)} \frac{E}{3p} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) f_B^{(0)} = \text{L.D.} \quad (6.43)$$

ao se utilizar a expressão (6.19) sugerida por Napier & Shizgal e o termo alternativo (6.22), respectivamente. O termo do lado direito das equações (6.42) e (6.43), denotado por L.D. e definido pela relação

$$\text{L.D.} \equiv \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_E \left[\sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{B(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) ; \sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{\beta(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\beta^2) \right], \quad (6.44)$$

é invariável, ou seja, independe da escolha do termo reativo por conter somente integrais elásticas, do tipo

$$\mathbf{I}_E[\psi_\alpha ; \phi_\beta] \equiv \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\psi'_\alpha + \phi'_\beta - \psi_\alpha - \phi_\beta) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta. \quad (6.45)$$

O passo final para encontrar os coeficientes consiste em multiplicar cada equação integral (6.37)–(6.43) por polinômios de Sonine $\mathcal{S}_n^{(r)}(\mathcal{C}_\alpha^2)$ e integrar as equações resultantes na velocidade molecular $\mathbf{c}_\alpha$. Especificamente, multiplica-se: i) a equação (6.37) por $\mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha$; ii) a equação (6.38) primeiro por $\mathcal{S}_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_i^A$ e depois pelo polinômio $\mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha$; iii) a

equação (6.39) também pelos polinômios $\mathcal{S}_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_i^A$ e $\mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha$, repetindo-se o procedimento anterior; iv) a equação (6.40) por $\mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2)$ e após a integração, subtrai-se a equação encontrada para o constituinte B daquela para A e finalmente multiplica-se por $\mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}_\alpha^2)$. No caso irreversível, repete-se o mesmo procedimento descrito no item (iv) para os conjuntos de equações (6.41)–(6.42) e (6.41)–(6.43). Destaca-se também, que o sistema de equações algébricas obtido através dessas operações é complementado ainda pelas relações (6.36).

É mostrado no apêndice C, o resultado final de cada integração descrita anteriormente. A partir desses resultados e através de operações algébricas simples é possível encontrar todos os coeficientes que compõem o desvio da função de distribuição, $\Phi_\alpha^{(1)}$. Uma vez determinados, a solução de primeira ordem torna-se finalmente conhecida.

6.5 A Solução de Segunda Ordem

Como a solução de primeira ordem não fornece informações sobre a interação entre reação e fenômenos de transporte, torna-se necessário avançar na aproximação da função de distribuição, o que significa determinar o desvio $\Phi_\alpha^{(2)}$ e assim encontrar a terceira aproximação para f_α , que é denotada por $f_\alpha^{(2)} = f_\alpha^{(0)}\Phi_\alpha^{(2)}$.

A equação para $\Phi_\alpha^{(2)}$ é obtida de (3.82), quando se considera apenas os termos que envolvem θ^2

$$\begin{aligned} \frac{\partial_0 f_\alpha^{(1)}}{\partial t} + \frac{\partial_1 f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + c_i \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial x_i} - \mathcal{Q}_\alpha^{(1)R} - \int \sum_{\alpha=A}^B f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha^{(1)'} \Phi_\beta^{(1)'} - \Phi_\alpha^{(1)} \Phi_\beta^{(1)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta \\ = \sum_{\alpha=A}^B \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha^{(2)'} + \Phi_\beta^{(2)'} - \Phi_\alpha^{(2)} - \Phi_\beta^{(2)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta. \end{aligned} \quad (6.46)$$

Como $f_\alpha^{(0)}$ e $f_\alpha^{(1)}$ são conhecidos, é possível substituí-los no lado esquerdo de (6.46) e após algumas simplificações, conforme foi feito em (3.86), encontrar

$$\begin{aligned} f_\alpha^{(0)} \left\{ \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \mathcal{F}_q \left[n_\alpha \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} + \frac{2}{3} T \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial T} + \frac{1}{3} \xi_r^\alpha \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial \xi_r^\alpha} \right] - \frac{\partial p}{\partial x_i} \mathcal{F}_q \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial \xi_i^\alpha} + \frac{n_\alpha}{p} \xi_i^\alpha \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right] \right. \\ \left. - \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} \left[\xi_i^\alpha \mathcal{F}_q \left(\frac{m}{kT} E^{\alpha(1)} \xi_j^\alpha - \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial \xi_j^\alpha} \right) + \left(\frac{B_{ij}^{\alpha(1)}}{n_\alpha} + \frac{\partial B_{ij}^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right) \int \mathcal{Q}_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{2}{3p} \left(B_{ij}^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) - T \frac{\partial B_{ij}^{\alpha(1)}}{\partial T} \right) \sum_{\gamma=A}^B \int \epsilon_\gamma \mathcal{Q}_\gamma^{(0)R} d\mathbf{c}_\gamma \right] \right. \\ \left. - d_i^\alpha \left[-\nu_\alpha n_\alpha \xi_i^\alpha \mathcal{F}_q \left(\frac{E^{\alpha(1)}}{n_\alpha} + \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right) + \left(\frac{D_i^{\alpha(1)}}{n_\alpha} + \frac{\partial D_i^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right) \int \mathcal{Q}_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{2}{3p} \left(D_i^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) - T \frac{\partial D_i^{\alpha(1)}}{\partial T} \right) \sum_{\gamma=A}^B \int \epsilon_\gamma \mathcal{Q}_\gamma^{(0)R} d\mathbf{c}_\gamma \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\partial T}{\partial x_i} \left[\frac{1}{T} \xi_i^\alpha \mathcal{F}_q \left(S_{1/2}^{(1)}(C_\alpha^2) E^{\alpha(1)} + n_\alpha \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} - T \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial T} \right) - \left(\frac{A_i^{\alpha(1)}}{n_\alpha} + \frac{\partial A_i^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right) \int Q_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha \right. \\
& \quad \left. - \frac{2}{3p} \left(A_i^{\alpha(1)} S_{1/2}^{(1)}(C_\alpha^2) - T \frac{\partial A_i^{\alpha(1)}}{\partial T} \right) \sum_{\gamma=A}^B \int \epsilon_\gamma Q_\gamma^{(0)R} d\mathbf{c}_\gamma \right] \\
& - \mathcal{F}_q \left[\left(\frac{E^{\alpha(1)}}{n_\alpha} + \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right) \int Q_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha + \frac{2}{3p} \left(E^{\alpha(1)} S_{1/2}^{(1)}(C_\alpha^2) - T \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial T} \right) \sum_{\gamma=A}^B \int \epsilon_\gamma Q_\gamma^{(0)R} d\mathbf{c}_\gamma \right] \\
& \quad + \frac{1}{n_\alpha} \int Q_\alpha^{(1)R} d\mathbf{c}_\alpha + \frac{2}{3p} S_{1/2}^{(1)}(C_\alpha^2) \sum_{\gamma=A}^B \int \epsilon_\gamma Q_\gamma^{(1)R} d\mathbf{c}_\gamma \Big\} - Q_\alpha^{(1)R} \\
& \quad - \int \sum_{\alpha=A}^B f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha^{(1)'} \Phi_\beta^{(1)'} - \Phi_\alpha^{(1)} \Phi_\beta^{(1)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta \\
& = \sum_{\alpha=A}^B \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha^{(2)'} + \Phi_\beta^{(2)'} - \Phi_\alpha^{(2)} - \Phi_\beta^{(2)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega d\mathbf{c}_\beta. \tag{6.47}
\end{aligned}$$

A equação (6.47) representa o caso geral. Isso pode ser constatado observando-se o lado esquerdo de (6.47), pois ele contém todos os termos característicos de uma mistura gasosa, como o divergente e o gradiente da velocidade do gás, a força de difusão e o gradiente de temperatura. E, em meio a estas forças usuais da termodinâmica, aparecem ainda os termos provenientes dos fenômenos diretamente relacionados à reação. É por esta razão, portanto, que se propõe como solução para o desvio uma expressão que seja uma combinação escalar de todas essas forças

$$\Phi_\alpha^{(2)} = -A_i^{\alpha(2)} \frac{\partial T}{\partial x_i} \mathcal{F}_q - B_{ij}^{\alpha(2)} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j\rangle}} \mathcal{F}_q - D_i^{\alpha(2)} d_i^\alpha \mathcal{F}_q - F^\alpha \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \mathcal{F}_q - H_i^\alpha \frac{\partial p}{\partial x_i} \mathcal{F}_q - E^{\alpha(2)} \mathcal{F}_q, \tag{6.48}$$

sendo que a expansão dos coeficientes $A_i^{\alpha(2)}$, $B_{ij}^{\alpha(2)}$, $D_i^{\alpha(2)}$ e $E^{\alpha(2)}$ é idêntica àquela usada em (6.31)–(6.34), enquanto que para os demais são utilizadas as representações

$$F^\alpha = \sum_{n=0}^{\infty} f_n^\alpha S_{5/2}^{(n)}(C_\alpha^2), \tag{6.49}$$

$$H_i^\alpha = \sum_{n=0}^{\infty} h_n^\alpha S_{3/2}^{(n)}(C_\alpha^2) \xi_i^\alpha \frac{1}{p}. \tag{6.50}$$

A equação (3.60) impõe determinadas restrições aos coeficientes $a_n^{\alpha(2)}$, $b_n^{\alpha(2)}$, $d_n^{\alpha(2)}$, $e_n^{\alpha(2)}$, f_n^α e h_n^α , que podem ser resumidas pelas relações

$$a_0^{B(2)} = -\frac{n_A}{n_B} a_0^{A(2)}, \quad d_0^{B(2)} = -\frac{n_A}{n_B} d_0^{A(2)}, \quad h_0^{B(2)} = -\frac{n_A}{n_B} h_0^{A(2)}, \quad e_0^{\alpha(1)} = 0, \tag{6.51}$$

$$e_1^{B(2)} = -\frac{n_A}{n_B} e_1^{A(2)}, \quad f_0^{A(2)} = 2 \frac{n_B}{n_A} f_1^{B(2)}, \quad f_0^{B(2)} = -2 f_1^{B(2)}, \quad f_1^{A(2)} = -\frac{n_B}{n_A} f_1^{B(2)}, \tag{6.52}$$

no caso de se considerar apenas os primeiros termos de cada expansão. Com relação aos coeficientes f_n^α , há de fato um único coeficiente a determinar, especificamente f_1^B . Assim, a substituição de $(6.52)_{b,c,d}$ em (6.49) torna possível escrever

$$F^\alpha = \sum_{n=0}^1 f_n^\alpha S_{5/2}^{(n)}(C_\alpha^2) = -\nu_\alpha \frac{n_B}{n_\alpha} f_1^B S_{1/2}^{(1)}(C_\alpha^2), \quad (6.53)$$

e desta forma, pode-se expressar o desvio de segunda ordem da função de distribuição através da expressão

$$\begin{aligned} \Phi_\alpha^{(2)} = & -\sum_{n=0}^1 a_n^{\alpha(2)} S_{3/2}^{(n)}(C_\alpha^2) \xi_i^\alpha \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \mathcal{F}_q - b_0^{\alpha(2)} S_{5/2}^{(0)}(C_\alpha^2) \xi_{(i}^\alpha \xi_{j)}^\alpha \frac{m}{kT} \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_{j)}} \mathcal{F}_q - \sum_{n=1}^2 e_n^{\alpha(2)} S_{1/2}^{(1)}(C_\alpha^2) \mathcal{F}_q \\ & - \sum_{n=0}^1 d_n^{\alpha(2)} S_{3/2}^{(n)}(C_\alpha^2) \xi_i^\alpha d_i^A \mathcal{F}_q - h_0^\alpha S_{3/2}^{(0)}(C_\alpha^2) \xi_i^\alpha \frac{\partial p}{\partial x_i} \mathcal{F}_q + \nu_\alpha \frac{n_B}{n_\alpha} f_1^B S_{1/2}^{(1)}(C_\alpha^2) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \mathcal{F}_q. \end{aligned} \quad (6.54)$$

São, portanto, dezessete os coeficientes a serem determinados nessa aproximação: $a_0^{\alpha(2)}$, $a_1^{\alpha(2)}$, $b_0^{\alpha(2)}$, $e_1^{\alpha(2)}$, $e_2^{\alpha(2)}$, $d_0^{\alpha(2)}$, $d_1^{\alpha(2)}$, h_0^α e f_1^B . As condições (6.51) e (6.52) fornecem quatro equações para os coeficientes. As outras treze equações necessárias para fechar o sistema são obtidas primeiramente através da substituição de $\Phi^{(2)}$ em (5.35). Em seguida, iguala-se os coeficientes das forças termodinâmicas do lado direito e esquerdo. Ao final deste procedimento chega-se às equações integrais procuradas

$$\begin{aligned} f_\alpha^{(0)} \mathcal{F}_q \left[n_\alpha \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} + \frac{2}{3} T \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial T} + \frac{1}{3} \xi_r^\alpha \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial \xi_r^\alpha} \right] \\ = \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_E \left[\nu_\alpha \frac{n_B}{n_\alpha} f_1^B S_{1/2}^{(1)}(C_\alpha^2) ; \nu_\beta \frac{n_B}{n_\beta} f_1^B S_{1/2}^{(1)}(C_\beta^2) \right] \mathcal{F}_q, \end{aligned} \quad (6.55)$$

$$\begin{aligned} -f_\alpha^{(0)} \mathcal{F}_q \left[\frac{1}{\varrho} \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial \xi_i^\alpha} + \frac{n_\alpha}{p} \xi_i^\alpha \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right] \\ = \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_E \left[-h_0^\alpha S_{3/2}^{(0)}(C_\alpha^2) \xi_i^\alpha ; -h_0^\beta S_{3/2}^{(0)}(C_\beta^2) \xi_i^\beta \right] \mathcal{F}_q, \end{aligned} \quad (6.56)$$

$$\begin{aligned} -f_\alpha^{(0)} \left[\xi_i^\alpha \mathcal{F}_q \left(\frac{m}{kT} E^{\alpha(1)} \xi_j^\alpha - \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial \xi_j^\alpha} \right) + \left(\frac{B_{ij}^{\alpha(1)}}{n_\alpha} + \frac{\partial B_{ij}^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right) \int Q_\alpha^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha \right. \\ \left. + \frac{2}{3p} \left(B_{ij}^{\alpha(1)} S_{1/2}^{(1)}(C_\alpha^2) - T \frac{\partial B_{ij}^{\alpha(1)}}{\partial T} \right) \sum_{\gamma=A}^B \int \epsilon_\gamma Q_\gamma^{(0)R} d\mathbf{c}_\gamma \right] - \mathbf{I}_R \left[-b_0^{\alpha(1)} S_{5/2}^{(0)}(C_\alpha^2) \xi_{(i}^\alpha \xi_{j)}^\alpha \frac{m}{kT} \right] \\ - \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_E \left\{ -b_0^{\alpha(1)} S_{5/2}^{(0)}(C_\alpha^2) \xi_{(i}^\alpha \xi_{j)}^\alpha \frac{m}{kT} ; - \sum_{n=1}^2 e_n^{\beta(1)} S_{1/2}^{(1)}(C_\beta^2) \mathcal{F}_q \right\} \\ = \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_E \left[-b_0^{\alpha(2)} S_{5/2}^{(0)}(C_\alpha^2) \xi_{(i}^\alpha \xi_{j)}^\alpha \frac{m}{kT} ; -b_0^{\beta(2)} S_{5/2}^{(0)}(C_\beta^2) \xi_{(i}^\beta \xi_{j)}^\beta \frac{m}{kT} \right] \mathcal{F}_q, \end{aligned} \quad (6.57)$$

$$\begin{aligned}
& -f_\alpha^{(0)} \left[-\nu_\alpha n \xi_i^\alpha \mathcal{F}_q \left(\frac{E^{\alpha(1)}}{n_\alpha} + \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right) + \left(\frac{D_i^{\alpha(1)}}{n_\alpha} + \frac{\partial D_i^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right) \int \mathcal{Q}_\alpha^{(0)\text{R}} d\mathbf{c}_\alpha \right. \\
& + \frac{2}{3p} \left(D_i^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) - T \frac{\partial D_i^{\alpha(1)}}{\partial T} \right) \sum_{\gamma=A}^B \int \epsilon_\gamma \mathcal{Q}_\gamma^{(0)\text{R}} d\mathbf{c}_\gamma \left. \right] - \mathbf{I}_\text{R} \left[- \sum_{n=0}^1 d_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \right] \\
& - \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_\text{E} \left\{ - \sum_{n=0}^1 d_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha ; - \sum_{n=1}^2 e_n^{\beta(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\beta^2) \mathcal{F}_q \right\} \\
& = \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_\text{E} \left[- \sum_{n=0}^1 d_n^{\alpha(2)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha ; - \sum_{n=0}^1 d_n^{\beta(2)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\beta^2) \xi_i^\beta \right] \mathcal{F}_q, \quad (6.58)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& f_\alpha^{(0)} \left[\frac{1}{T} \xi_i^\alpha \mathcal{F}_q \left(\mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) E^{\alpha(1)} + n_\alpha \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} - T \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial T} \right) - \left(\frac{A_i^{\alpha(1)}}{n_\alpha} + \frac{\partial A_i^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right) \int \mathcal{Q}_\alpha^{(0)\text{R}} d\mathbf{c}_\alpha \right. \\
& - \frac{2}{3p} \left(A_i^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) - T \frac{\partial A_i^{\alpha(1)}}{\partial T} \right) \sum_{\gamma=A}^B \int \epsilon_\gamma \mathcal{Q}_\gamma^{(0)\text{R}} d\mathbf{c}_\gamma \left. \right] - \mathbf{I}_\text{R} \left[- \sum_{n=0}^1 a_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \frac{1}{T} \right] \\
& - \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_\text{E} \left\{ \sum_{n=0}^1 a_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \frac{1}{T} ; \sum_{n=1}^2 e_n^{\beta(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\beta^2) \mathcal{F}_q \right\} \\
& = - \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_\text{E} \left[\sum_{n=0}^1 a_n^{\alpha(2)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \frac{1}{T} ; \sum_{n=0}^1 a_n^{\beta(2)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\beta^2) \xi_i^\beta \frac{1}{T} \right] \mathcal{F}_q, \quad (6.59)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -f_\alpha^{(0)} \left\{ \mathcal{F}_q \left[\left(\frac{E^{\alpha(1)}}{n_\alpha} + \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial n_\alpha} \right) \int \mathcal{Q}_\alpha^{(0)\text{R}} d\mathbf{c}_\alpha + \frac{2}{3p} \left(E^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) - T \frac{\partial E^{\alpha(1)}}{\partial T} \right) \sum_{\gamma=A}^B \int \epsilon_\gamma \mathcal{Q}_\gamma^{(0)\text{R}} d\mathbf{c}_\gamma \right] \right. \\
& + \frac{1}{n_\alpha} \int \mathcal{Q}_\alpha^{(1)\text{R}} d\mathbf{c}_\alpha + \frac{2}{3p} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \sum_{\gamma=A}^B \int \epsilon_\gamma \mathcal{Q}_\gamma^{(1)\text{R}} d\mathbf{c}_\gamma \left. \right\} - \mathbf{I}_\text{R} \left[- \sum_{n=1}^2 e_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \right] \mathcal{F}_q \\
& - \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_\text{E} \left\{ - \sum_{n=1}^2 e_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) ; - \sum_{n=1}^2 e_n^{\beta(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\beta^2) \right\} (\mathcal{F}_q)^2 \\
& = \sum_{\beta=A}^B \mathbf{I}_\text{E} \left[- \sum_{n=1}^2 e_n^{\alpha(2)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) ; - \sum_{n=1}^2 e_n^{\beta(2)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\beta^2) \right] \mathcal{F}_q, \quad (6.60)
\end{aligned}$$

cujas soluções fornecerão os coeficientes que se deseja conhecer. $\mathbf{I}_\text{E} [\psi_\alpha ; \phi_\beta]$ é a integral elástica definida anteriormente em (4.29), $\mathbf{I}_\text{E} \{\psi_\alpha ; \phi_\beta\}$ denota uma outra integral elástica

$$\mathbf{I}_\text{E} \{\psi_\alpha ; \phi_\beta\} = \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\psi'_\alpha \phi'_\beta + \psi'_\beta \phi'_\alpha - \psi_\alpha \phi_\beta - \psi_\beta \phi_\alpha) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega \mathbf{c}_\beta, \quad (6.61)$$

enquanto $\mathbf{I}_\text{R} [\phi]$ representa as integrais reativas. Tanto os termos reativos de ordem zero como os de ordem um não são apresentados na sua forma explícita, devido unicamente ao tamanho das expressões resultantes. A vantagem em deixar $\mathcal{Q}_\alpha^{(0)\text{R}}$ ou $\mathcal{Q}_\alpha^{(1)\text{R}}$ apenas indicados é a possibilidade de poder optar pelo tipo de reação, reversível ou irreversível,

apenas trocando esses termos. O mesmo acontece com as integrais $\mathbf{I}_R[\phi]$, que podem assumir as seguintes formas

$$\mathbf{I}_R[\phi_\alpha] \equiv \int f_\alpha^{(0)} f_{\alpha_1}^{(0)} \left[\left(\frac{n_\gamma}{n_\alpha} \right)^2 e^{\nu_\alpha E^*} (\phi'_\gamma + \phi'_{\gamma_1}) - (\phi_\alpha + \phi_{\alpha_1}) \right] g_\alpha \sigma_\alpha^* d\Omega d\mathbf{c}_{\alpha_1} d\mathbf{c}_\alpha, \quad (6.62)$$

$$\mathbf{I}_R[\phi_A] \equiv - \int f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)} (\phi_A + \phi_{A_1}) g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}_{A_1} d\mathbf{c}_A, \quad (6.63)$$

$$\mathbf{I}_R[\phi_B] \equiv \pi d_R^2 \left(\frac{n_A}{n_B} \right)^2 e^{-\varepsilon^*} \int f_B^{(0)} f_{B_1}^{(0)} (\phi_B + \phi_{B_1}) g_B d\mathbf{c}_{B_1} d\mathbf{c}_B, \quad (6.64)$$

$$\mathbf{I}_R[\phi_B] \equiv \frac{n_A^2}{n_B} \kappa_d^{(0)} \int f_B^{(0)} \phi_B d\mathbf{c}_B + \int f_A^{(0)'} f_{A_1}^{(0)'} (\phi'_A + \phi'_{A_1}) g'_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}'_{A_1} d\mathbf{c}'_A. \quad (6.65)$$

sendo que a primeira expressão diz respeito ao caso reversível. As demais, (6.63) - (6.65), referem-se às reações irreversíveis, considerando a espécie A , o constituinte B no modelo de Napier e Shizgal e finalmente o constituinte B usando o modelo alternativo, respectivamente.

O último passo para encontrar as soluções para os coeficientes da função $\Phi_\alpha^{(2)}$ consiste em multiplicar as equações integrais (6.55)–(6.60) por determinados polinômios de Sonine e integrar as equações resultantes na velocidade molecular $\mathbf{c}_\alpha$. Especificamente, são efetuadas as seguintes multiplicações: equação (6.55) por $\mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2)$; equação (6.56) por $\mathcal{S}_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha$; equação (6.57) por $\mathcal{S}_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha$; equação (6.58) por $\mathcal{S}_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha$ e $\mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha$; equação (6.59) por $\mathcal{S}_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha$ e $\mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha$; equação (6.60) por $\mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2)$ e $\mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}_\alpha^2)$. No apêndice C é mostrado o resultado final das integrações efetuadas. Após essas operações é possível encontrar os coeficientes de $\Phi_\alpha^{(2)}$ por meio de soluções algébricas de sistemas de equações.

6.6 Coeficientes de Transporte

A partir do momento que a função de distribuição

$$f_\alpha = f_\alpha^{(0)} + f_\alpha^{(1)} + f_\alpha^{(2)} = f_\alpha^{(0)} (1 + \Phi_\alpha^{(1)} + \Phi_\alpha^{(2)}), \quad (6.66)$$

torna-se conhecida, qualquer propriedade macroscópica do sistema pode ser investigada através da teoria cinética. Esta é a próxima etapa do trabalho, cujas bases já foram bastante exploradas nos capítulos 4 e 5 e por esta razão serão descritas aqui de uma forma mais resumida.

O tensor pressão

O tensor pressão total da mistura foi definido como a soma dos tensores pressão parciais

$$p_{ij} = \sum_{\alpha=A}^B p_{ij}^\alpha = \sum_{\alpha=A}^B \int m \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha. \quad (6.67)$$

Ao substituir-se a função de distribuição (6.66) em (6.67), obtém-se a relação

$$p_{ij} = (p + \varpi) \delta_{ij} + p_{\langle ij \rangle}, \quad (6.68)$$

em que p , ϖ e $p_{\langle ij \rangle}$ denotam respectivamente a pressão hidrostática total, a pressão dinâmica e o deviante do tensor pressão, definidos pelas equações

$$p = \sum_{\alpha=A}^B n_{\alpha} kT, \quad \varpi = -\eta \frac{\partial v_r}{\partial x_r}, \quad p_{\langle ij \rangle} = -2\mu \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}}. \quad (6.69)$$

Os coeficientes η e μ que aparecem em (6.69) são denominados de viscosidade volumétrica e de cisalhamento

$$\eta = \sum_{\alpha=A}^B \nu_{\alpha} n_B f_1^B kT, \quad \mu = \sum_{\alpha=A}^B n_{\alpha} \left(b_0^{\alpha(1)} + b_0^{\alpha(2)} \right) kT, \quad (6.70)$$

respectivamente. Uma inspeção da equação (6.70)_a leva à conclusão que a viscosidade volumétrica, da mesma forma que ocorreu no capítulo 4, é nula. Isso decorre do fato que a soma dos coeficientes estequiométricos é igual a zero. Além disso, sabe-se que em equilíbrio, tanto o deviante como o divergente da velocidade são nulos e neste caso o tensor pressão é composto exclusivamente pela pressão hidrostática total do gás. Outro fato a notar, é que o coeficiente de viscosidade de cisalhamento μ pode ser escrito através da soma de dois termos

$$\mu = \mu^{(1)} + \mu^{(2)}, \quad (6.71)$$

sendo que $\mu^{(1)}$ e $\mu^{(2)}$ denotam respectivamente a primeira e a segunda aproximações do coeficiente em análise. Neste caso, $\mu^{(1)}$ é determinado apenas pela função $f_{\alpha}^{(1)}$, representada pelo coeficiente $b_0^{\alpha(1)}$, enquanto $\mu^{(2)}$ depende de $f_{\alpha}^{(2)}$, ou seja, de $b_0^{\alpha(2)}$. Analisando-se, porém, a solução da equação (6.57), verifica-se que $b_0^{\alpha(2)}$ – e conseqüentemente a segunda aproximação para o coeficiente de viscosidade – possui duas contribuições, sendo que uma delas depende diretamente da força química. Por esta razão, $\mu^{(2)}$ é expresso pela relação

$$\mu^{(2)} = \mu'^{(2)} + \mu''^{(2)} \mathcal{F}_q. \quad (6.72)$$

A velocidade de difusão

Como o sistema é composto por uma mistura binária, há somente uma velocidade linearmente independente, conforme (3.39). Seja, por exemplo, a velocidade do constituinte A

$$u_i^A = \frac{1}{n_A} \int \xi_i^A f_A d\mathbf{c}_A. \quad (6.73)$$

que, após a substituição da função de distribuição por (6.66) e integração, conduz à seguinte relação

$$u_i^A = -\frac{D_{12}}{x_A} \left[d_i^A + \frac{k_T}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right] - h_0^{\alpha} \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i}, \quad (6.74)$$

$$\text{com } D_{12} = x_A \frac{kT}{m} \left(d_0^{A(1)} + d_0^{A(2)} \right) \quad \text{e} \quad k_T = \frac{a_0^{A(1)} + a_0^{A(2)}}{d_0^{A(1)} + d_0^{A(2)}}. \quad (6.75)$$

Os coeficientes D_{12} e k_T são os coeficientes de difusão e a razão de termo-difusão, respectivamente. O último termo em (6.74) refere-se a um processo de difusão, que tem como

origem um gradiente de pressão. Este efeito é devido exclusivamente à existência das reações químicas.

Da mesma maneira que foi realizado para o coeficiente de viscosidade, também é útil identificar aqui as diferentes aproximações do coeficiente de difusão e da razão de termo-difusão. Com essa finalidade são definidas as relações

$$D_{12} = D_{12}^{(1)} + D_{12}^{(2)} \quad \text{e} \quad k_T = k_T^{(1)} + k_T^{(2)}. \quad (6.76)$$

A primeira aproximação para o coeficiente de difusão, $D_{12}^{(1)}$, depende da função de distribuição $f_A^{(1)}$ por intermédio de $d_0^{A(1)}$, enquanto a segunda aproximação, $D_{12}^{(2)}$, depende de $d_0^{A(2)}$, que neste caso está relacionada à função $f_A^{(2)}$. Quanto à razão de termo difusão, a primeira aproximação $k_T^{(1)}$ é determinada através da razão entre os coeficientes $a_0^{A(1)}$ e $d_0^{A(1)}$, que são coeficientes oriundos de $f_A^{(1)}$. Para encontrar a segunda aproximação, $k_T^{(2)}$, faz-se a subtração de $k_T^{(1)} = a_0^{A(1)}/d_0^{A(1)}$ de k_T , definido por (6.75)_b. Para este caso, $k_T^{(2)}$ depende, além dos coeficientes $a_0^{A(2)}$ e $d_0^{A(2)}$ provenientes de $f_A^{(2)}$, também de $a_0^{A(1)}$ e $d_0^{A(1)}$. Tanto a segunda aproximação para o coeficiente de difusão quanto para a razão de termo-difusão são constituídas por dois termos, sendo que um deles é diretamente proporcional à força química:

$$D_{12}^{(2)} = D_{12}^{\prime(2)} + D_{12}^{\prime\prime(2)} \mathcal{F}_q \quad k_T^{(2)} = k_T^{\prime(2)} + k_T^{\prime\prime(2)} \mathcal{F}_q. \quad (6.77)$$

Isso é resultado da definição da função de distribuição $f_\alpha^{(2)}$ e da forma das equações (6.59) e (6.58) que fornecem as soluções para $a_0^{A(2)}$ e $d_0^{A(2)}$.

O fluxo de calor

O fluxo de calor total do sistema é composto pelos fluxos parciais de calor e por uma parcela associada à difusão das energias de formação dos constituintes

$$q_i = \sum_{\alpha=A}^B (q_i^\alpha + n_\alpha \epsilon_\alpha u_i^\alpha) = \sum_{\alpha=A}^B \left(\int \frac{1}{2} m \xi_\alpha^2 \xi_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha + n_\alpha \epsilon_\alpha u_i^\alpha \right). \quad (6.78)$$

Após a substituição de u_i^α por (6.74) e de f_α por (6.66) e a integração em $d\mathbf{c}_\alpha$, chega-se à seguinte relação entre o fluxo e as forças responsáveis pelo transporte de energia no sistema

$$q_i = -\lambda' \frac{\partial T}{\partial x_i} - D' d_i^A - \vartheta' \frac{\partial p}{\partial x_i}, \quad (6.79)$$

$$\lambda' = \frac{k^2 T}{m} \left[\frac{5}{2} \sum_{\alpha=A}^B n_\alpha \left(a_0^{\alpha(1)} + a_0^{\alpha(2)} - a_1^{\alpha(1)} - a_1^{\alpha(2)} \right) + \frac{E^*}{2} n_A \left(a_0^{A(1)} + a_0^{A(2)} \right) \right], \quad (6.80)$$

$$D' = \frac{k^2 T^2}{m} \left[\frac{5}{2} \sum_{\alpha=A}^B n_\alpha \left(d_0^{\alpha(1)} + d_0^{\alpha(2)} - d_1^{\alpha(1)} - d_1^{\alpha(2)} \right) + \frac{E^*}{2} n_A \left(d_0^{A(1)} + d_0^{A(2)} \right) \right], \quad (6.81)$$

$$\vartheta' = \frac{E}{2\rho} n_A h_0^A. \quad (6.82)$$

Pode-se concluir, observando (6.79), que o fluxo de calor pode resultar de três processos distintos: um gradiente de temperatura, uma difusão de espécies dentro do gás ou ainda um gradiente de pressão. Os coeficientes relacionados em (6.80)–(6.82), não possuem nomes próprios. Para determinar o coeficiente de condutividade térmica da mistura, impõe-se a condição $u_i^A = 0$ em (6.74), resultando em

$$d_i^A = -\frac{k_T}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{h_0^A}{d_0^{A(1)} + d_0^{A(2)}} \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x_i}. \quad (6.83)$$

A substituição de (6.83) em (6.79) conduz finalmente à identificação de λ , o coeficiente de condutividade térmica, pois

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} - \vartheta \frac{\partial p}{\partial x_i}, \quad (6.84)$$

em que λ e ϑ são expressos pelas relações

$$\lambda = \frac{5}{2} \frac{k^2 T}{m} \frac{1}{d_0^{A(1)} + d_0^{A(2)}} \sum_{\alpha=A}^B n_{\alpha} \left[\left(a_0^{\alpha(1)} + a_0^{\alpha(2)} - a_1^{\alpha(1)} - a_1^{\alpha(2)} \right) \left(d_0^{A(1)} + d_0^{A(2)} \right) - \left(d_0^{\alpha(1)} + d_0^{\alpha(2)} - d_1^{\alpha(1)} - d_1^{\alpha(2)} \right) \left(a_0^{A(1)} + a_0^{A(2)} \right) \right], \quad (6.85)$$

$$\vartheta = -\frac{5}{2} \frac{kT}{\varrho} \frac{h_0^A}{d_0^{A(1)} + d_0^{A(2)}} \sum_{\alpha=A}^B n_{\alpha} \left(d_0^{\alpha(1)} + d_0^{\alpha(2)} - d_1^{\alpha(1)} - d_1^{\alpha(2)} \right). \quad (6.86)$$

Não há nome específico para o coeficiente de calor devido a um gradiente de pressão, ϑ .

Com base em (6.71) e (6.76) adota-se também para o coeficiente de condutividade térmica uma expressão que contenha as aproximações de λ , ou seja

$$\lambda = \lambda^{(1)} + \lambda^{(2)}. \quad (6.87)$$

A primeira aproximação para a condutividade $\lambda^{(1)}$ é obtida quando se considera em (6.85) apenas os coeficientes provenientes de $f_{\alpha}^{(1)}$, ou seja, aqueles que são identificados pelo índice 1. Para encontrar $\lambda^{(2)}$ pode-se simplesmente subtrair $\lambda^{(1)}$ de λ , conforme (6.87). Como ocorreu com a razão de termo-difusão, a segunda aproximação para o coeficiente de condutividade $\lambda^{(2)}$ é função de coeficientes tanto da função perturbação $\Phi_{\alpha}^{(2)}$ como de $\Phi_{\alpha}^{(1)}$. A dependência em $f_{\alpha}^{(2)}$ implica obter coeficientes $a_0^{\alpha(2)}$, $a_1^{\alpha(2)}$, $d_0^{\alpha(2)}$, $d_1^{\alpha(2)}$ constituídos por dois termos, sendo que um deles depende diretamente da força química. Isto leva, portanto, a expressar o coeficiente $\lambda^{(2)}$ através de uma relação análoga à obtida para a segunda aproximação da viscosidade, difusão e razão de termo-difusão:

$$\lambda^{(2)} = \lambda'^{(2)} + \lambda''^{(2)} \mathcal{F}_q. \quad (6.88)$$

O mesmo ocorre com o coeficiente devido ao gradiente de pressão, ϑ

$$\vartheta = \vartheta' + \vartheta'' \mathcal{F}_q, \quad (6.89)$$

lembrando apenas, que este é um coeficiente que aparece somente quando se utiliza a solução de Burnett.

A taxa de reação

O termo de produção da densidade parcial do número de partículas é denominado de taxa de reação,

$$\mathcal{J}^\alpha \equiv \int \mathcal{Q}_\alpha^R d\mathbf{c}_\alpha, \quad (6.90)$$

e para determiná-lo é necessário antes especificar qual reação está sendo analisada, o que implica escolher o termo reativo.

No caso da reação reversível, $\mathcal{Q}_\alpha^R$ é definido por (6.4) e assim pode-se escrever a taxa de reação da seguinte forma

$$\mathcal{J}^\alpha = \int \left(f'_\gamma f'_{\gamma_1} - f_\alpha f_{\alpha_1} \right) g_\alpha \sigma_\alpha^* d\Omega d\mathbf{c}_{\alpha_1} d\mathbf{c}_\alpha, \quad \alpha, \gamma = A, B \text{ e } \gamma \neq \alpha. \quad (6.91)$$

É comum, porém, separar a taxa devida à reação direta da reversa. Por exemplo, para o constituinte A é possível desmembrar (6.91), utilizando para isso o princípio da reversibilidade microscópica (3.16), e obter respectivamente a taxa de reação direta e a reversa

$$\mathcal{J}_d^A = \int f_A f_{A_1} g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}_{A_1} d\mathbf{c}_A, \quad \mathcal{J}_r^A = \int f'_B f'_{B_1} g_B \sigma_B^* d\Omega d\mathbf{c}_{B_1} d\mathbf{c}_B, \quad (6.92)$$

de tal forma, que a taxa total corresponda simplesmente ao balanço entre estas taxas

$$\mathcal{J}^A = \mathcal{J}_r^A - \mathcal{J}_d^A. \quad (6.93)$$

Como o número total de constituintes é constante, a produção do balanço total da densidade do número de partículas é nula. Esta observação leva à conclusão que a soma das taxas de reação dos constituintes A e B deve ser nula também. Portanto, em uma mistura binária há somente uma taxa de reação independente, por exemplo a do constituinte A .

No caso irreversível, $A + A \rightarrow B + B$, existe apenas uma direção de reação possível e a taxa de reação é calculada através da expressão

$$\mathcal{J}^A = \int \mathcal{Q}_A^R d\mathbf{c}_A = - \int f_A f_{A_1} g_A \sigma_A^* d\Omega d\mathbf{c}_{A_1} d\mathbf{c}_A = -\mathcal{J}_d^A, \quad (6.94)$$

que possui a mesma forma que (6.92)_a. Fixando a atenção justamente nestas duas taxas, (6.94) e (6.92)_a, pode-se simplesmente determiná-las através da substituição da função de distribuição por (6.66). O resultado após a integração em $d\mathbf{c}_\alpha$ é expresso pela relação

$$\mathcal{J}_d^A = n_A^2 \kappa_d^{(0)} + n_A^2 \kappa_d^{(1)} + n_A^2 \kappa_d^{(2)}, \quad (6.95)$$

em que $\kappa_d^{(0)}$ corresponde à constante da taxa de reação direta em equilíbrio, relação (4.15). Os outros termos em (6.95) indicam respectivamente a segunda e a terceira aproximações para as constantes das taxas de reação

$$\kappa_d^{(1)} = \kappa_d^{(0)} \left[\left(\frac{1}{2} + \varepsilon_d^* \right) \mathbf{e}_1^{A(1)} + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{4} + \varepsilon_d^* - \varepsilon_d^{*2} \right) \mathbf{e}_2^{A(1)} \right] \mathcal{F}_q, \quad (6.96)$$

$$\begin{aligned}
\kappa_d^{(2)} &= \kappa_d^{(0)} \left[\left(\frac{1}{2} + \varepsilon_d^* \right) \mathbf{e}_1^{A(2)} + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{4} + \varepsilon_d^* - \varepsilon_d^{*2} \right) \mathbf{e}_2^{A(2)} \right] \mathcal{F}_q \\
&+ \kappa_d^{(0)} \left[\frac{1}{4} \left(\frac{1}{4} + \varepsilon_d^* - \varepsilon_d^{*2} \right) \left(\mathbf{e}_1^{A(1)} \right)^2 + \frac{3}{16} \left(\frac{2}{3} \varepsilon_d^{*3} - 3\varepsilon_d^{*2} + \frac{3}{2} \varepsilon_d^* + \frac{1}{4} \right) \mathbf{e}_1^{A(1)} \mathbf{e}_2^{A(1)} \right. \\
&+ \left. \frac{15}{128} \left(-\frac{2}{15} \varepsilon_d^{*4} + \frac{4}{3} \varepsilon_d^{*3} - 3\varepsilon_d^{*2} + \varepsilon_d^* + \frac{1}{8} \right) \left(\mathbf{e}_2^{A(1)} \right)^2 \right] (\mathcal{F}_q)^2. \quad (6.97)
\end{aligned}$$

Uma inspeção das equações (6.96) e (6.97) mostra que tanto $\kappa_d^{(1)}$ quanto $\kappa_d^{(2)}$ dependem explicitamente da força química: enquanto o primeiro é linear em $\mathcal{F}_q$, o segundo possui um termo quadrático envolvendo a força química. Porém, deve ser destacado ainda que os coeficientes $\mathbf{e}_1^{A(2)}$ e $\mathbf{e}_2^{A(2)}$, soluções das equações (6.60), são escritos também como uma combinação linear em $\mathcal{F}_q$. Levando esse fato em conta, a segunda e a terceira aproximações para o coeficiente da taxa de reação podem ser resumidamente expressas pelas relações

$$\kappa_d^{(1)} = \kappa_d'^{(1)} \mathcal{F}_q \quad \text{e} \quad \kappa_d^{(2)} = \kappa_d'^{(2)} \mathcal{F}_q + \kappa_d''^{(2)} \mathcal{F}_q^2. \quad (6.98)$$

6.7 Resultados e Conclusões

Da mesma maneira como foi realizada nos dois capítulos anteriores, serão introduzidas nesta seção algumas grandezas adimensionais relacionadas aos coeficientes de transporte, com o intuito de facilitar a avaliação do comportamento de cada fenômeno.

Por esta razão, a análise da segunda aproximação dos coeficientes de transporte, designados pelo índice 2, será realizada com base na primeira aproximação desses mesmos coeficientes, obtida com o emprego apenas da função de distribuição $f_\alpha^{(1)}$. Por exemplo, para os coeficientes de viscosidade, de condutividade térmica e de difusão são definidas respectivamente as seguintes grandezas

$$\mu^* = \frac{\mu'^{(2)}}{\mu^{(1)}}, \quad \mu_f^* = \frac{\mu''^{(2)}}{\mu^{(1)}}, \quad \lambda^* = \frac{\lambda'^{(2)}}{\lambda^{(1)}}, \quad \lambda_f^* = \frac{\lambda''^{(2)}}{\lambda^{(1)}}, \quad D_{12}^* = \frac{D_{12}'^{(2)}}{D_{12}^{(1)}}, \quad D_{12f}^* = \frac{D_{12}''^{(2)}}{D_{12}^{(1)}}, \quad (6.99)$$

sendo que os coeficientes $\mu'^{(2)}$, $\mu''^{(2)}$, $\mu^{(1)}$, $\lambda'^{(2)}$, $\lambda''^{(2)}$, $\lambda^{(1)}$, $D_{12}'^{(2)}$, $D_{12}''^{(2)}$ e $D_{12}^{(1)}$ foram introduzidos ao longo da seção 6.6.

Para a razão de termo-difusão não é necessário introduzir uma variável adimensional por dois motivos: primeiro porque a própria razão $k_T^{(2)}$ é uma grandeza adimensional, conforme é possível verificar pela relação (6.75). O segundo motivo é o fato de que a primeira aproximação para $k_T^{(1)}$ é nula, pois esta aproximação não leva em conta o acoplamento dos fenômenos reativos com os fenômenos de transporte e reflete apenas a característica de um sistema gasoso sem reações químicas. Deve-se destacar, que para gases inertes que possuam características físicas idênticas, a razão de termo-difusão é nula [1, 2].

Todos os coeficientes de transporte calculados somente com a segunda aproximação da função de distribuição, $f_\alpha^{(1)}$, e que são designados pelo índice 1, fornecem como resultado, sem qualquer exceção, os coeficientes de transporte de um gás ideal inerte² [1, 2],

²Todos esses coeficientes são idênticos aqueles empregados como referência no capítulo 4, conforme (4.61).

especificamente:

$$\mu^{(1)} = \frac{5}{16} \frac{1}{d^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \lambda^{(1)} = \frac{75}{64} \frac{k}{d^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad D_{12}^{(1)} = \frac{177}{464} \frac{1}{nd^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (6.100)$$

De fato, como mencionado algumas vezes, a solução da equação de Boltzmann considerando apenas a segunda aproximação da função de distribuição não caracteriza o acoplamento entre os fenômenos de transporte e as reações químicas. Por este motivo, é de se esperar que os resultados encontrados para os coeficientes de transporte através de $f_\alpha^{(1)}$ sejam idênticos aos obtidos quando se analisa sistemas quimicamente inertes.

Quanto ao coeficiente da taxa de reação, a função de Maxwell, $f_\alpha^{(0)}$, fornece a primeira aproximação não-nula para esse coeficiente. Então, para verificar como as outras aproximações se comportam em relação à $\kappa_d^{(0)}$, são definidas as grandezas

$$\kappa_d^{*(1)} = \frac{\kappa_d'^{(1)}}{\kappa_d^{(0)}}, \quad \kappa_d^{*(2)} = \frac{\kappa_d'^{(2)}}{\kappa_d^{(0)}}, \quad \kappa_d^{\dagger(2)} = \frac{\kappa_d''^{(2)}}{\kappa_d^{(0)}}, \quad (6.101)$$

sendo que $\kappa_d'^{(1)}$, $\kappa_d'^{(2)}$ e $\kappa_d''^{(2)}$ foram definidos em (6.96), (6.97) e (6.98).

Por fim, em relação ao coeficiente de calor devido a um gradiente de temperatura, ϑ , não há possibilidade de comparação direta. Por ser um fenômeno que somente aparece quando há acoplamento entre a reação química e a condução de calor, não há coeficiente de primeira ordem. ϑ definido em (6.86) depende diretamente da terceira aproximação da função de distribuição³.

A viscosidade de cisalhamento $\mu^* \equiv \mu'^{(2)}/\mu^{(1)}$ considerando o caso reversível, figura (6.1), apresenta um comportamento semelhante aquele obtido anteriormente, nos capítulos 4 e 5. Pode-se constatar que a contribuição da segunda aproximação é negativa e para energias de ativação direta abaixo de $2kT$ essa contribuição pode alcançar valores ainda inferiores à -1 , o que tornaria a viscosidade total também negativa. Outra característica a ser observada é que, à medida que as energias de ativação direta e reversa crescem, a viscosidade converge para zero, independente da fração molar. Também é interessante notar que há uma relação específica para a viscosidade quando a energia de ativação reversa possui o mesmo valor que a energia direta. Nesse caso vale a seguinte relação:

$$\mu^*(x_A, \varepsilon_r^* = \varepsilon_d^*) = \mu^*(1 - x_A, \varepsilon_r^* = \varepsilon_d^*) = \mu^*(x_B, \varepsilon_r^* = \varepsilon_d^*), \quad (6.102)$$

ou seja, quando o calor de reação é nulo, a viscosidade é a mesma para uma determinada proporção de constituintes, sejam eles reagentes A ou produtos B .

Nas figuras seguintes, (6.2) e (6.3), estão os resultados para μ^* considerando agora os modelos alternativo e de Napier e Shizgal, respectivamente. O problema da viscosidade ser menor que -1 não é tão acentuado como no caso da mistura reversível. Apenas para $\varepsilon_d^* < 1$ é que se observa esse fato. A ordem de grandeza entre os resultados obtidos via termo alternativo e termo de Napier e Shizgal é a mesma, sendo que os valores se aproximam bastante para altas energias de ativação. De fato, o comportamento das curvas mostradas

³ h_0^A que define ϑ é um dos coeficientes utilizados para expandir a função de distribuição $f_A^{(2)} = f_A^{(0)}\Phi_A^{(2)}$.

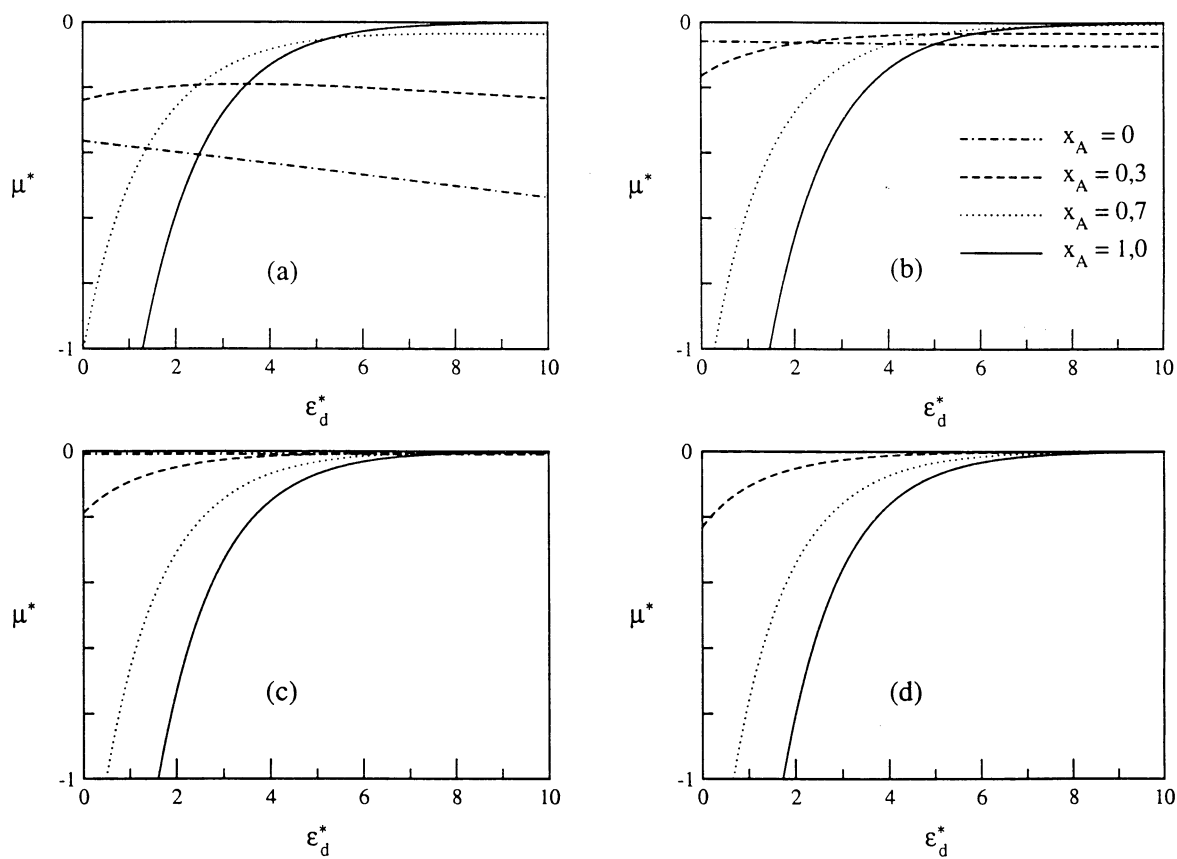


Figura 6.1: Coeficiente de viscosidade μ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$. As frações molares variam de $x_A = 0$ até $x_A = 1,0$.

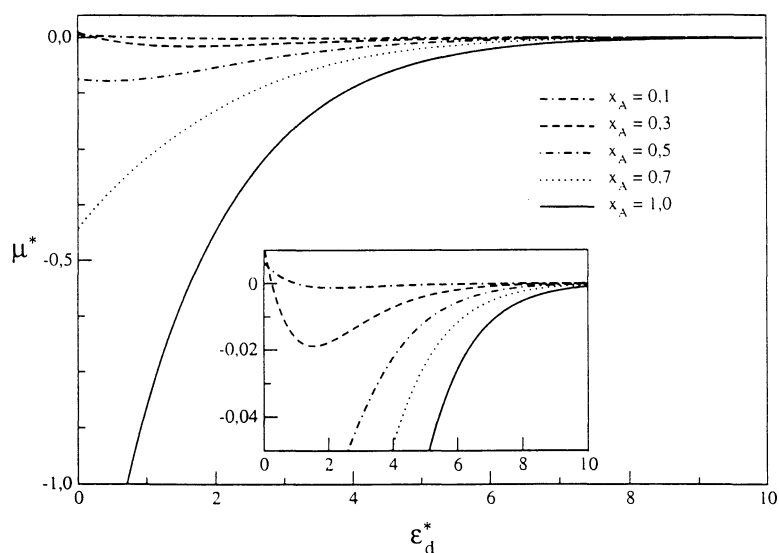


Figura 6.2: Coeficiente de viscosidade μ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a viscosidade é nula.

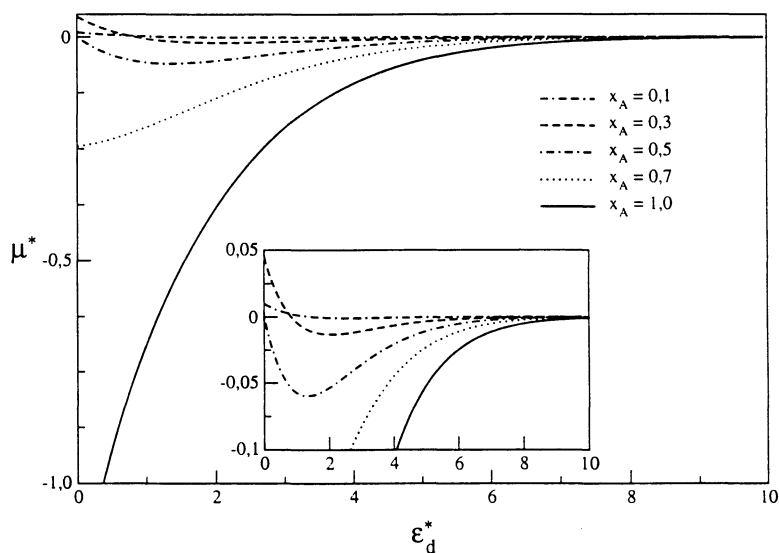


Figura 6.3: Coeficiente de viscosidade μ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a viscosidade é nula.

nas figuras (6.2) e (6.3) é muito semelhante. O curioso nos dois casos é que, para baixa energia de ativação e para frações molares próximas a zero, a viscosidade apresenta uma pequena faixa de valores superiores a zero. Para $x_A = 0$ a viscosidade é nula, como já era esperado, uma vez que no caso irreversível, quanto menor a quantidade de reagentes presentes na mistura, menor é a frequência de colisões reativas.

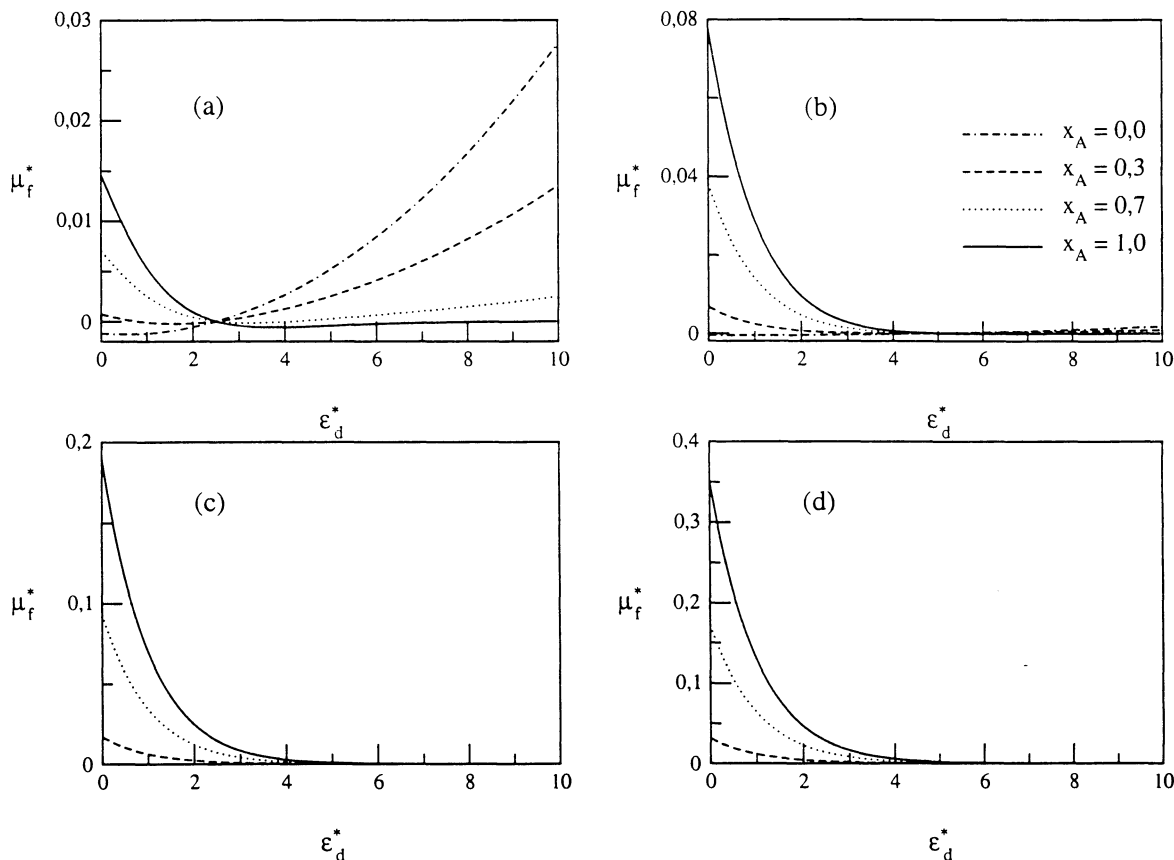


Figura 6.4: Coeficiente de viscosidade μ_f^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$. As frações molares variam de $x_A = 0$ até $x_A = 1,0$.

As figuras (6.4), (6.5) e (6.6) mostram o comportamento do outro termo que compõe a segunda aproximação da viscosidade, $\mu_f^* \equiv \mu^{(2)}/\mu^{(1)}$, que está diretamente conectado à força química $\mathcal{F}_q$. Para a mistura binária reversível, figura (6.4), μ_f^* apresenta apenas valores positivos e para altas energias de ativação direta e reversa verifica-se que esta viscosidade também converge para zero. Mas, diferentemente do que ocorreu para μ^* , a viscosidade μ_f^* nesse caso independe da fração molar quando o calor de reação é nulo, ou seja, quando a condição $\varepsilon_d^* = \varepsilon_r^*$ é verificada.

Nos casos do modelo alternativo e de Napier e Shizgal, figuras (6.5) e (6.6), a ordem de grandeza da contribuição de $\mu^{(2)}$ à viscosidade é muito pequena em relação à $\mu^{(1)}$. Analisando-se as duas figuras, constata-se que o comportamento da viscosidade obtida

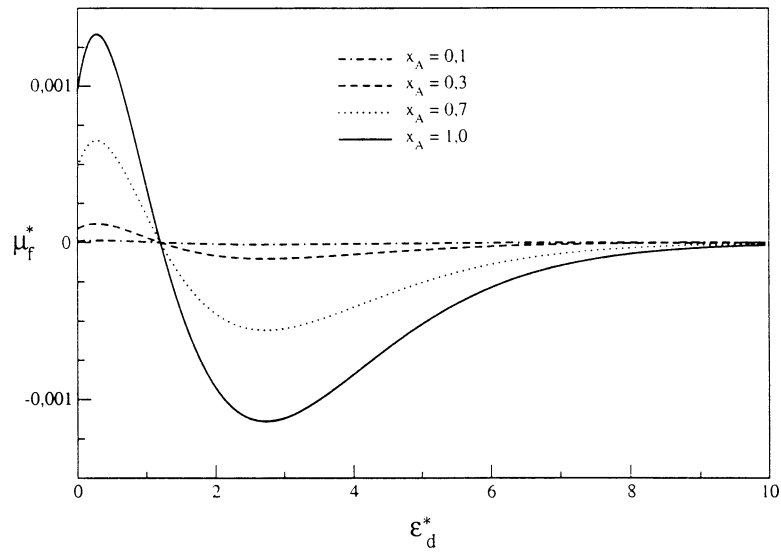


Figura 6.5: Coeficiente de viscosidade μ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a viscosidade é nula.

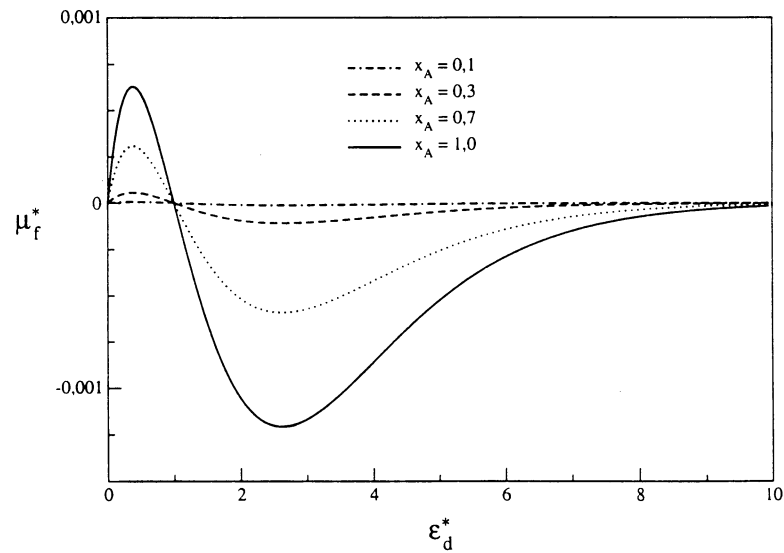


Figura 6.6: Coeficiente de viscosidade μ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a viscosidade é nula.

através desses dois modelos é praticamente o mesmo, o que leva à conclusão que a forma do termo alternativo pouco influencia o resultado final.

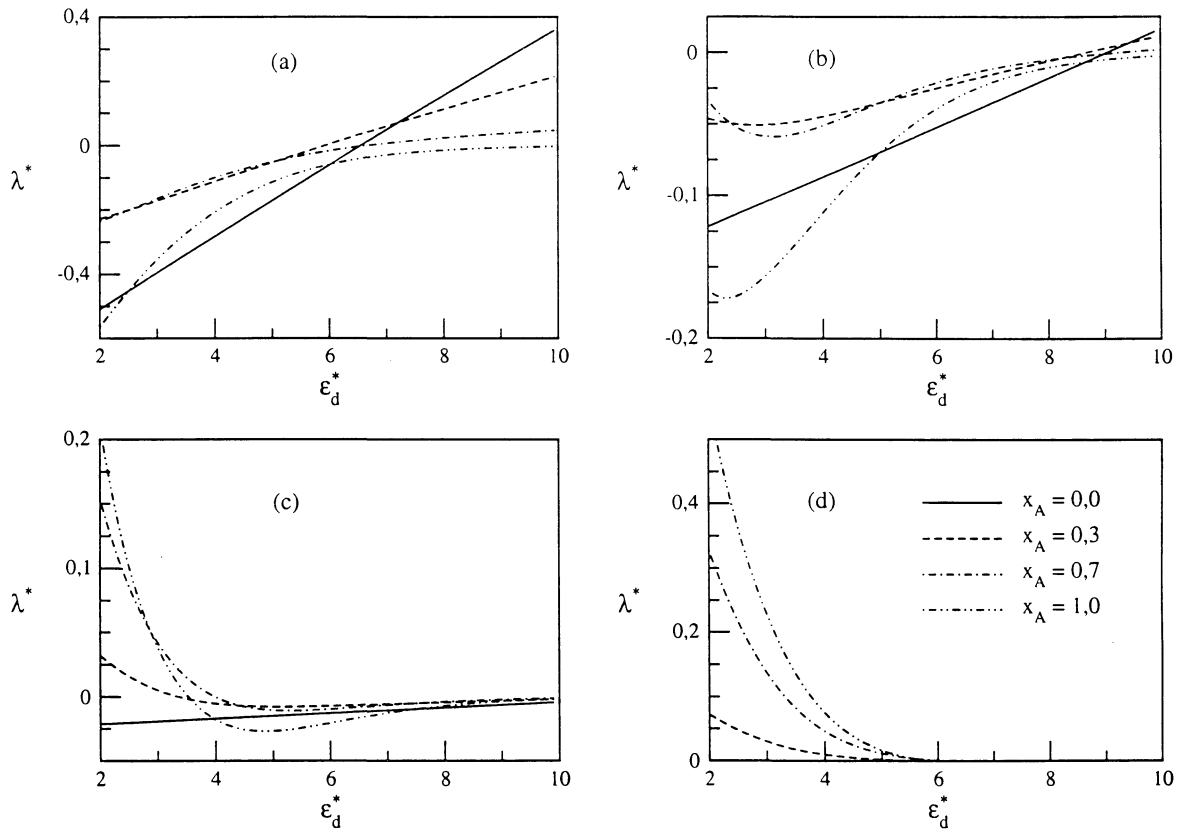


Figura 6.7: Coeficiente de condutividade térmica λ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2, 5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5, 0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7, 5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$. As frações molares variam de $x_A = 0$ até $x_A = 1, 0$.

Em relação à condutividade térmica, as figuras (6.7), (6.8) e (6.9) mostram o resultado obtido para $\lambda^* \equiv \lambda^{(2)}/\lambda^{(1)}$ considerando o caso reversível e o irreversível analisado através dos termos relativos alternativo e de Napier e Shizgal, respectivamente. Para baixas energias de ativação direta e reversa há uma divergência muito grande no caso reversível, figura (6.7), e por esta razão a energia de ativação direta inicia a partir de $2kT$. A convergência de λ^* é mais lenta que para μ^* , figura (6.1), e apenas para valores superiores a $\varepsilon_r^* = 5$ fica claro o comportamento de λ^* tendendo a zero. Outra diferença que pode ser observada é que para energias de ativação reversa inferiores a $5kT$ a condutividade apresenta valores positivos e negativos, dependendo apenas do valor de ε_d^* . No caso de $\varepsilon_d^* = 10$ a condutividade é positiva para qualquer valor da energia de ativação direta ou fração molar. Mas, da mesma maneira que ocorreu para a viscosidade, também é possível apresentar uma relação para a condutividade no caso do calor de reação ser nulo:

$$\lambda^*(x_A, \varepsilon_r^* = \varepsilon_d^*) = \lambda^*(1 - x_A, \varepsilon_r^* = \varepsilon_d^*) = \lambda^*(x_B, \varepsilon_r^* = \varepsilon_d^*), \quad (6.103)$$

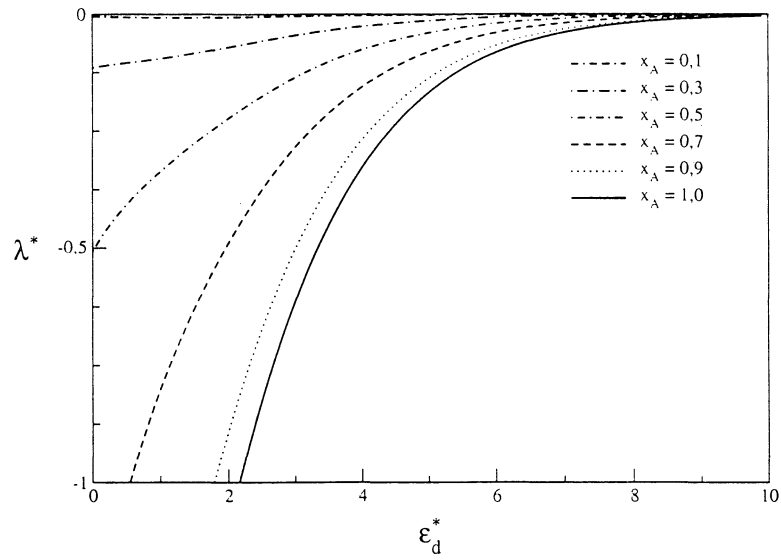


Figura 6.8: Coeficiente de condutividade térmica λ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a condutividade é nula.

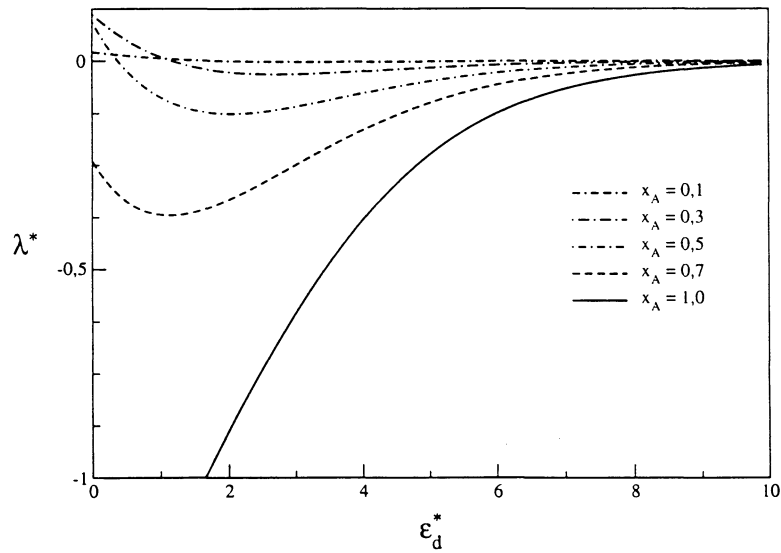


Figura 6.9: Coeficiente de condutividade térmica λ^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a condutividade é nula.

ou seja, se $\varepsilon_r^* = \varepsilon_d^*$ a condutividade da mistura λ^* depende apenas da proporção de constituintes, e não dos constituintes em si.

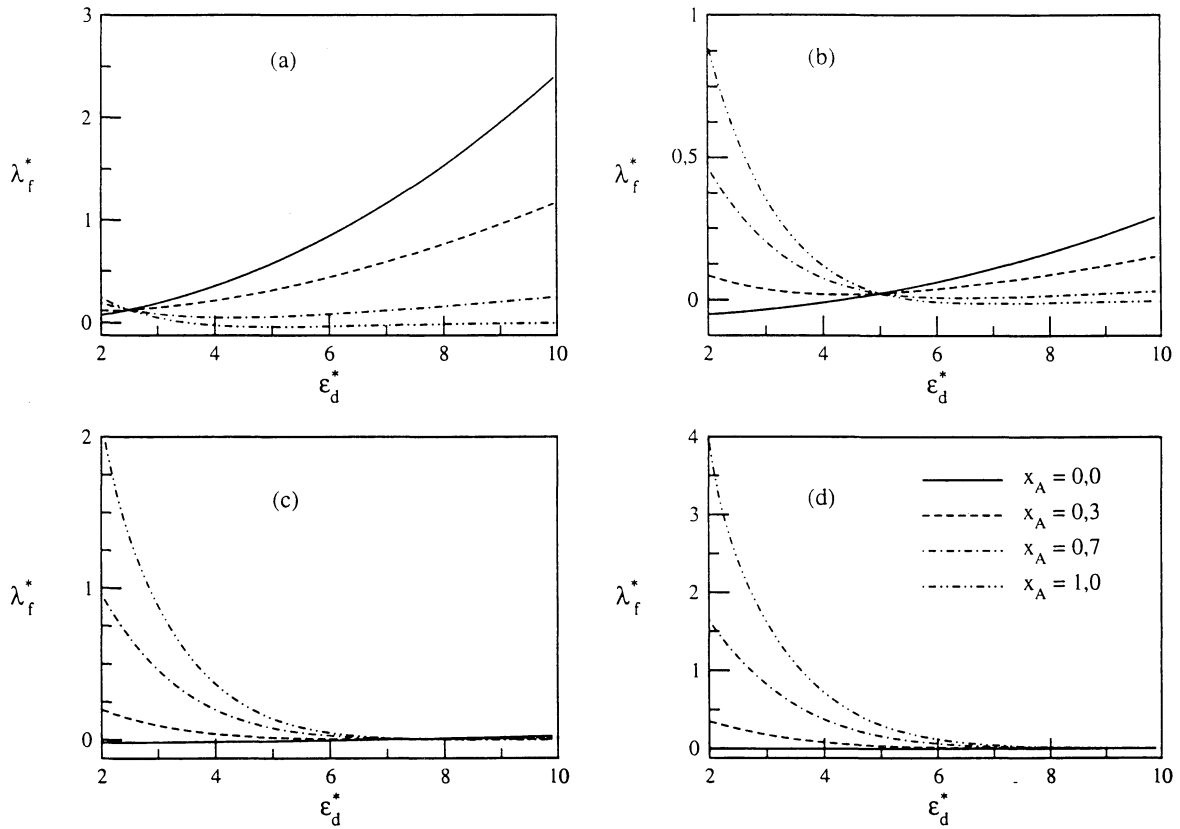


Figura 6.10: Coeficiente de condutividade térmica λ_f^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2, 5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5, 0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7, 5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$. As frações molares variam de $x_A = 0$ até $x_A = 1, 0$.

Para a mistura irreversível, figuras (6.8) e (6.9), o resultado é semelhante ao obtido para a viscosidade, figuras (6.2) e (6.3). Também aqui deve ser destacado que para $\varepsilon_d^* < 2$ há algumas situações nas quais a condutividade λ^* é menor que -1. De uma maneira geral, para uma grande faixa de valores da fração molar e da energia de ativação, a condutividade é predominantemente negativa e em particular para $x_A = 0$ a condutividade é nula.

Quanto à $\lambda_f^* \equiv \lambda^{(2)}/\lambda^{(1)}$ os resultados são apresentados nas figuras (6.10), (6.11) e (6.12), para o caso reversível e o irreversível investigado através do termo alternativo e de Napier e Shizgal, respectivamente. A ordem de grandeza difere razoavelmente entre os três casos analisados, sendo maior para a mistura reversível. Da mesma maneira, o comportamento de λ_f^* varia bastante para cada um dos três resultados, o que torna possível concluir que a forma do termo reativo desempenha um papel importante para este termo da condutividade. Enquanto que a condutividade obtida ao se utilizar o termo de Napier e Shizgal é sempre negativa para qualquer valor da fração molar ou da energia de ativação, λ_f^* calculada com o termo alternativo somente será negativa quando a energia de ativação

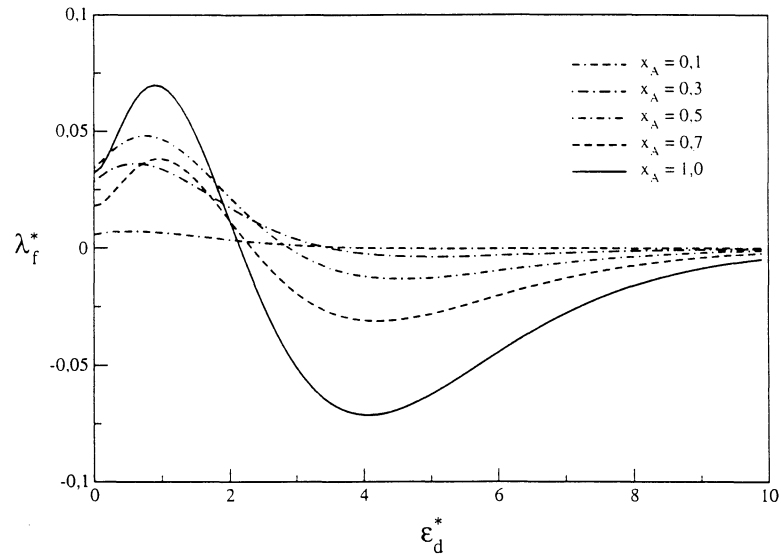


Figura 6.11: Coeficiente de condutividade térmica λ_f^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a condutividade é nula.

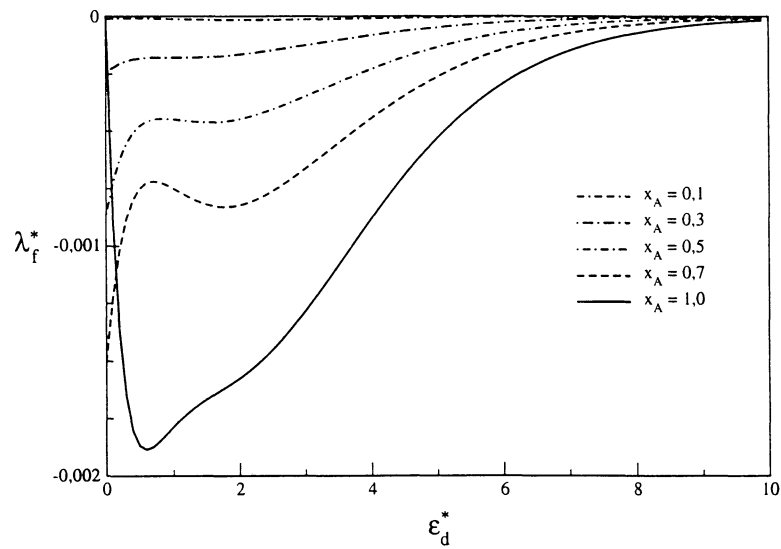


Figura 6.12: Coeficiente de condutividade térmica λ_f^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a condutividade é nula.

for superior à $2kT$. Se a mistura é reversível λ_f^* é predominantemente positiva. Outro detalhe a ser destacado ao observar-se atentamente a figura (6.10) é justamente o fato de λ_f^* também ser independente da fração molar quando o calor de reação é nulo, exatamente como aconteceu com μ_f^* .

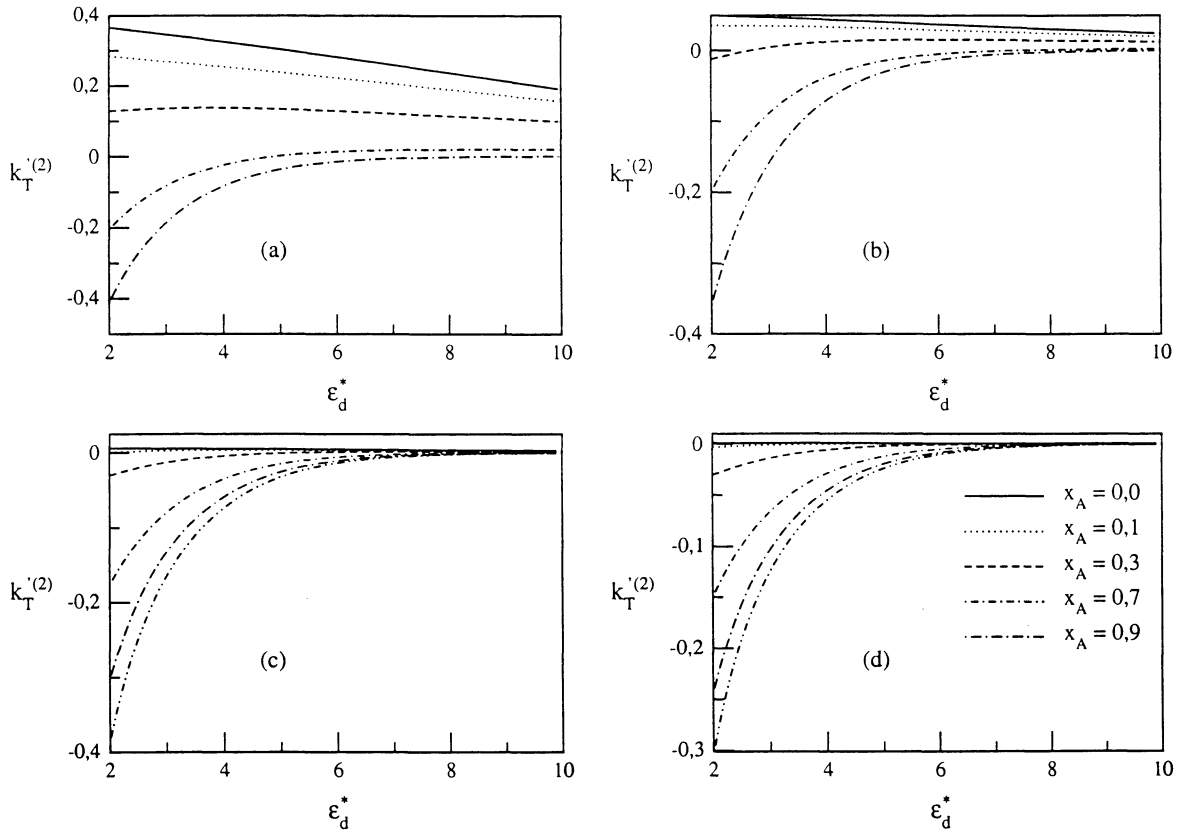


Figura 6.13: Razão de termo-difusão $k_T''(2)$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2, 5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5, 0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7, 5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$. As frações molares variam de $x_A = 0$ até $x_A = 0,9$.

As figuras (6.13), (6.14) e (6.15) correspondem à razão de termo-difusão $k_T''(2)$ determinado, respectivamente, para uma mistura binária reversível e outra irreversível descrita pelos termos reativos alternativo e de Napier e Shizgal. Duas observações podem ser feitas com relação à $k_T''(2)$ quando a mistura é reversível e o calor da reação é nulo: i) da mesma forma que μ^* e λ^* , o módulo da razão de termo-difusão depende da proporção que os constituintes estão presentes na mistura:

$$|k_T''(2)(x_A, \varepsilon_r^* = \varepsilon_d^*)| = |k_T''(2)(1 - x_A, \varepsilon_r^* = \varepsilon_d^*)| = |k_T''(2)(x_B, \varepsilon_r^* = \varepsilon_d^*)|, \quad (6.104)$$

ii) e o sinal da razão de termo-difusão varia conforme a fração molar do constituinte A. É possível verificar que o fator é positivo para o caso de $x_A < 0,5$ e negativo para a situação oposta, ou seja, para $x_A > 0,5$. Para uma mistura constituída pela mesma quantidade de reagentes e produtos, que corresponde à $x_A = x_B = 0,5$, a razão de termo-difusão é nula.

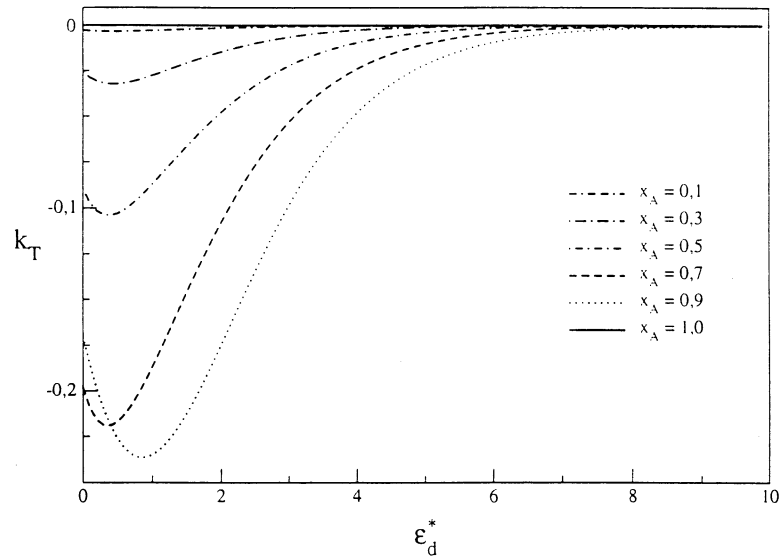


Figura 6.14: Razão de termo-difusão $k_T^{(2)}$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a razão é nula.

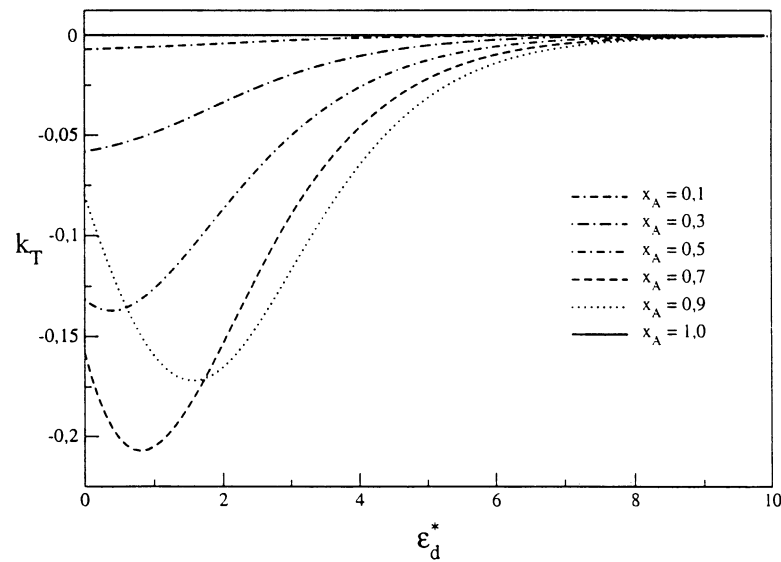


Figura 6.15: Razão de termo-difusão $k_T^{(2)}$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a razão é nula.

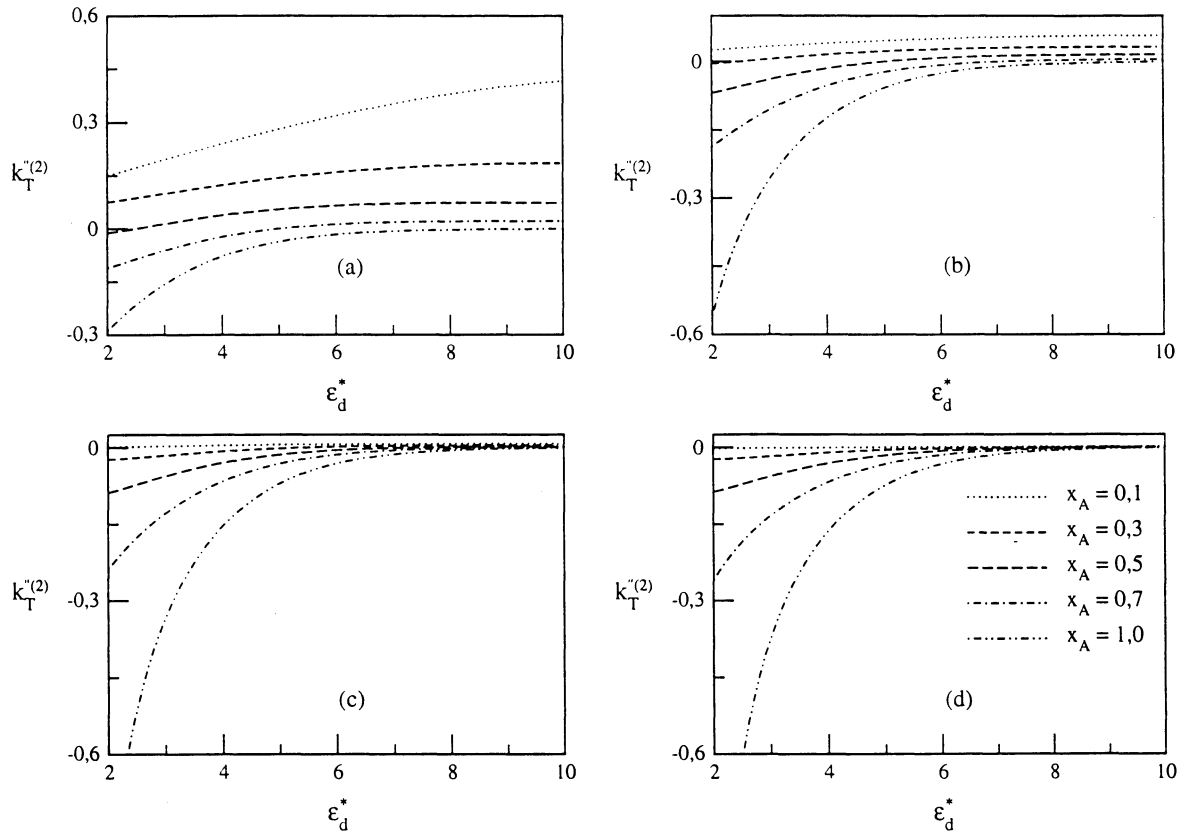


Figura 6.16: Razão de termo-difusão $k_T'''(2)$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$.

No caso irreversível, figuras (6.14) e (6.15), o comportamento de $k_T^{(2)}$ resultante dos dois métodos de resolução é muito semelhante, principalmente a partir de $\varepsilon_d^* = 2,0$. A ordem de grandeza dos dois gráficos é a mesma, assim como o fato de $k_T^{(2)}$ ser nulo para $x_A = 0$ e $x_A = 1,0$, o que equivale a afirmar que na ausência de reagentes ou produtos não existe termo-difusão.

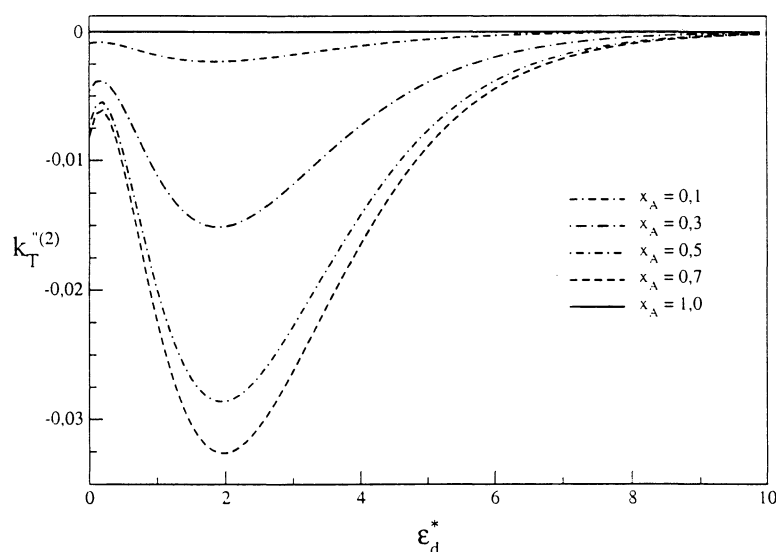


Figura 6.17: Razão de termo-difusão $k_T^{(2)}$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a razão é nula.

O outro termo que constitui a razão de termo difusão, denotado por $k_T^{\prime\prime(2)}$, é mostrado nas figuras (6.16), (6.17) e (6.18), que representam, respectivamente, o caso reversível e os dois tipos de solução para a mistura binária irreversível, via termo reativo alternativo e via termo de Napier e Shizgal. Para o caso reversível, valem novamente as duas observações destacadas na análise de $k_T^{(2)}$ quando a energia de ativação direta é a mesma que a reversa. O valor em módulo de $k_T^{\prime\prime(2)}$ chega a algumas vezes a ser maior que $k_T^{(2)}$, especialmente quando a energia de ativação reversa é superior à $5kT$.

Em relação à mistura irreversível, (6.17) e (6.18), o comportamento para baixas energias de ativação direta difere razoavelmente entre os dois resultados, embora a ordem de grandeza seja igual. O que pode também ser verificado aqui, da mesma forma como ocorreu com k_T , é o valor nulo de $k_T^{\prime\prime(2)}$ para o caso de $x_A = 0$ ou $x_A = 1,0$.

A segunda aproximação para o coeficiente de difusão adimensional $D_{12}^* \equiv D_{12}^{\prime(2)}/D_{12}^{(1)}$ é apresentada nas figuras (6.19)–(6.24). A primeira dessas figuras mostra o resultado obtido para a mistura binária reversível. Pode-se notar que, para qualquer valor de ε_r^* , o resultado para D_{12}^* é negativo e converge rapidamente para zero à medida que as energias de ativação direta e reversa aumentam. O mesmo pode ser afirmado em relação à $D_{12f}^* \equiv D_{12}^{\prime\prime(2)}/D_{12}^{(1)}$, o outro termo que compõe o coeficiente de difusão da mistura, apresentado na figura (6.22). O comportamento dos resultados dos dois gráficos é bastante semelhante, assim como a ordem

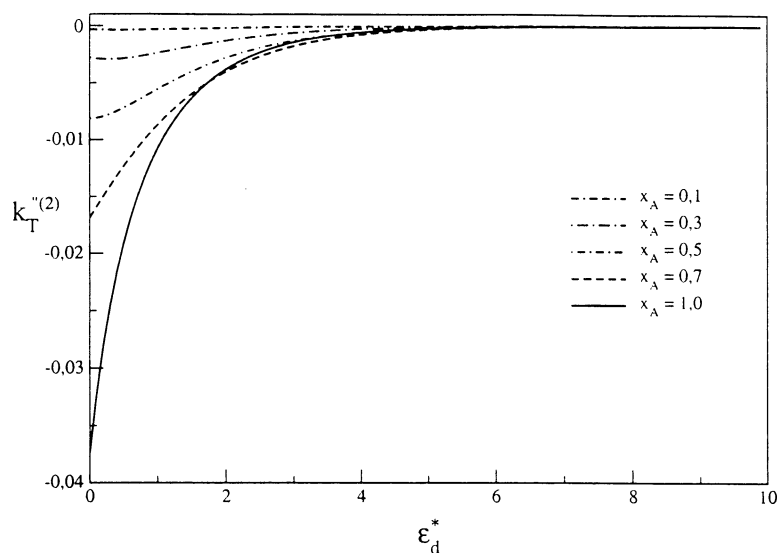


Figura 6.18: Razão de termo-difusão $k_T''(2)$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 1,0$. Para $x_A = 0$ a razão é nula.

de grandeza entre D_{12}^* e D_{12f}^* , embora D_{12f}^* é maior que D_{12}^* em módulo. Outro ponto em comum entre os dois coeficientes é o fato da difusão ser independente da composição da mistura, quando a reação não apresenta diferença entre as energias de ativação direta e reversa.

Nas figuras (6.20) e (6.21) é apresentado o resultado para D_{12}^* calculado via termo reativo alternativo e de Napier e Shizgal, respectivamente, para a mistura irreversível. É possível verificar que, para frações molares inferiores à $x_A = 0,7$, o coeficiente obtido é negativo. Acima desse limite, D_{12}^* cresce rapidamente para baixas energias de ativação reversa, especialmente quando se usa o termo de Napier e Shizgal. A outra parte do coeficiente de difusão, D_{12f}^* , é mostrada nas figuras (6.23) e (6.24). A partir de $\varepsilon_d^* = 3,0$ os dois resultados apresentam aproximadamente o mesmo comportamento. Para a faixa de energia compreendida entre 0 e $3kT$ os resultados provenientes dos dois termos reativos diferem bastante.

Finalmente, o último coeficiente que será analisado é o que diz respeito à constante da taxa de reação, κ_d^* . Inicialmente, a figura (6.25) mostra como se comporta a segunda aproximação, $\kappa_d^{*(1)}$ para a mistura reversível para diferentes frações molares e energias de ativação. Percebe-se que a convergência de $\kappa_d^{*(1)}$ para 0 somente ocorre para valores relativamente altos de ambas as energias de ativação, no caso da fração molar dos reagentes ser inferior à 0,5.

Por outro lado, não há problemas com convergência quando se olha a figura (6.26) que ilustra o mesmo coeficiente, mas para o caso de misturas irreversíveis. À esquerda está o resultado obtido através do emprego do termo alternativo, enquanto à direita o resultado via Napier e Shizgal. As escalas são as mesmas e pode-se ver claramente que as ordens de

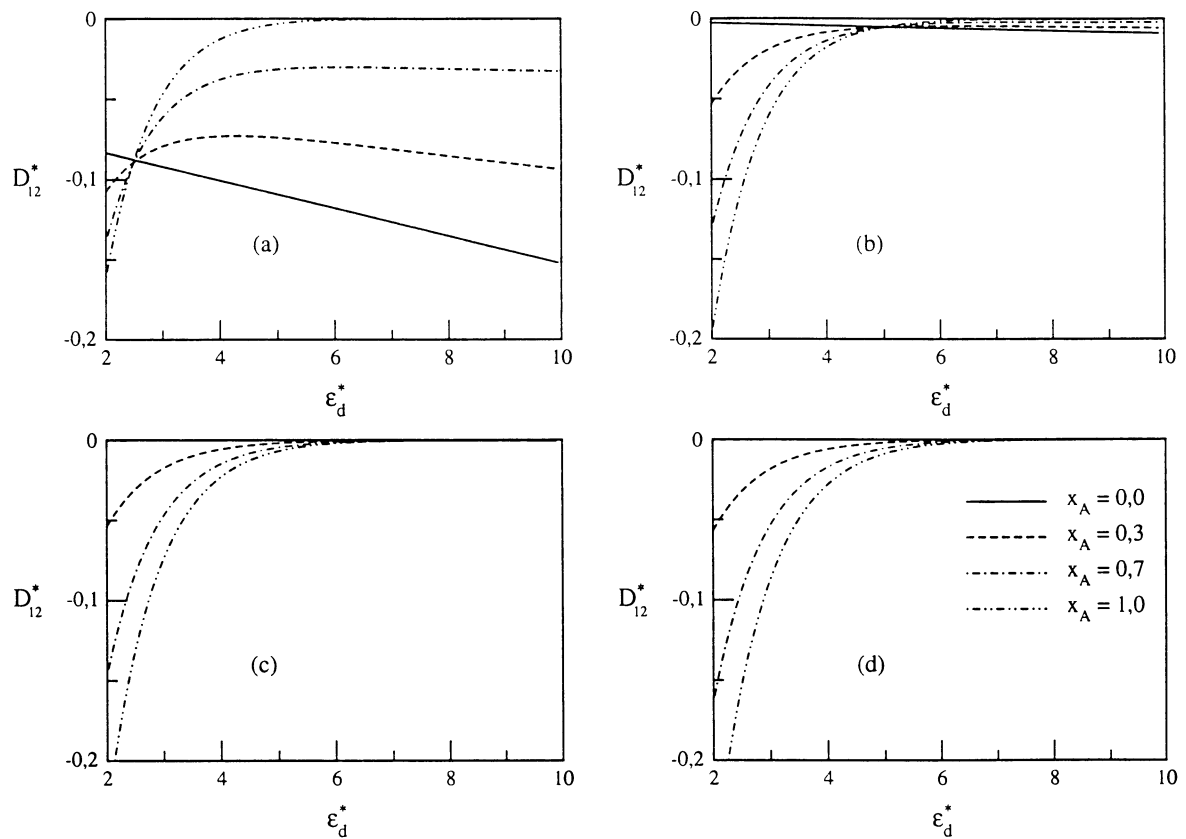


Figura 6.19: Coeficiente de difusão D_{12}^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$. As frações molares variam de $x_A = 0$ até $x_A = 1,0$.

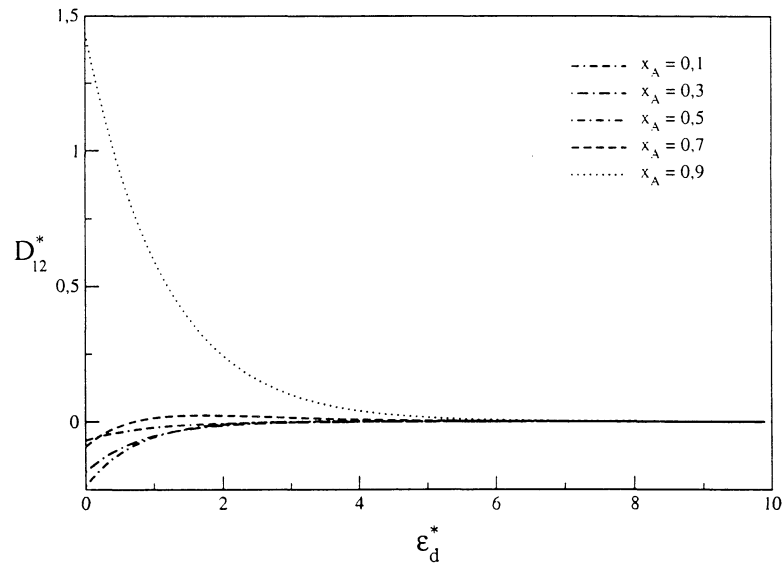


Figura 6.20: Coeficiente de difusão D_{12}^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 0,9$. Para $x_A = 0$ a difusão é nula.

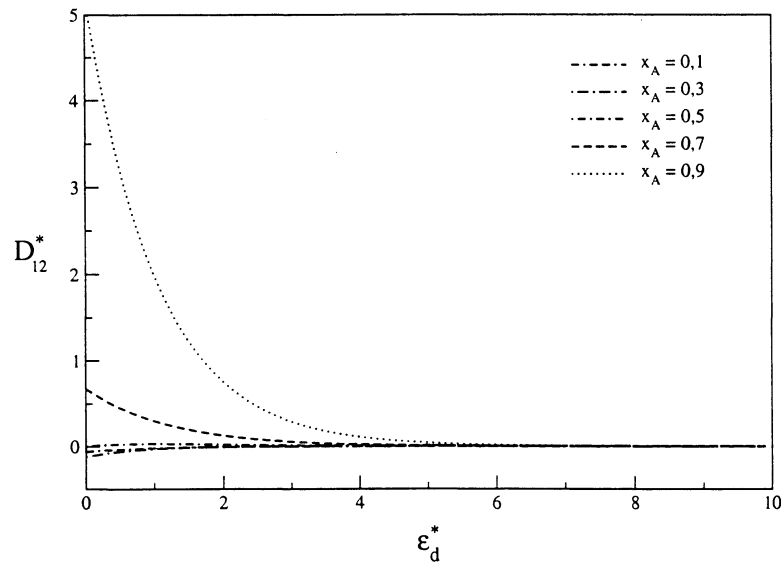


Figura 6.21: Coeficiente de difusão D_{12}^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 0,9$. Para $x_A = 0$ a difusão é nula.

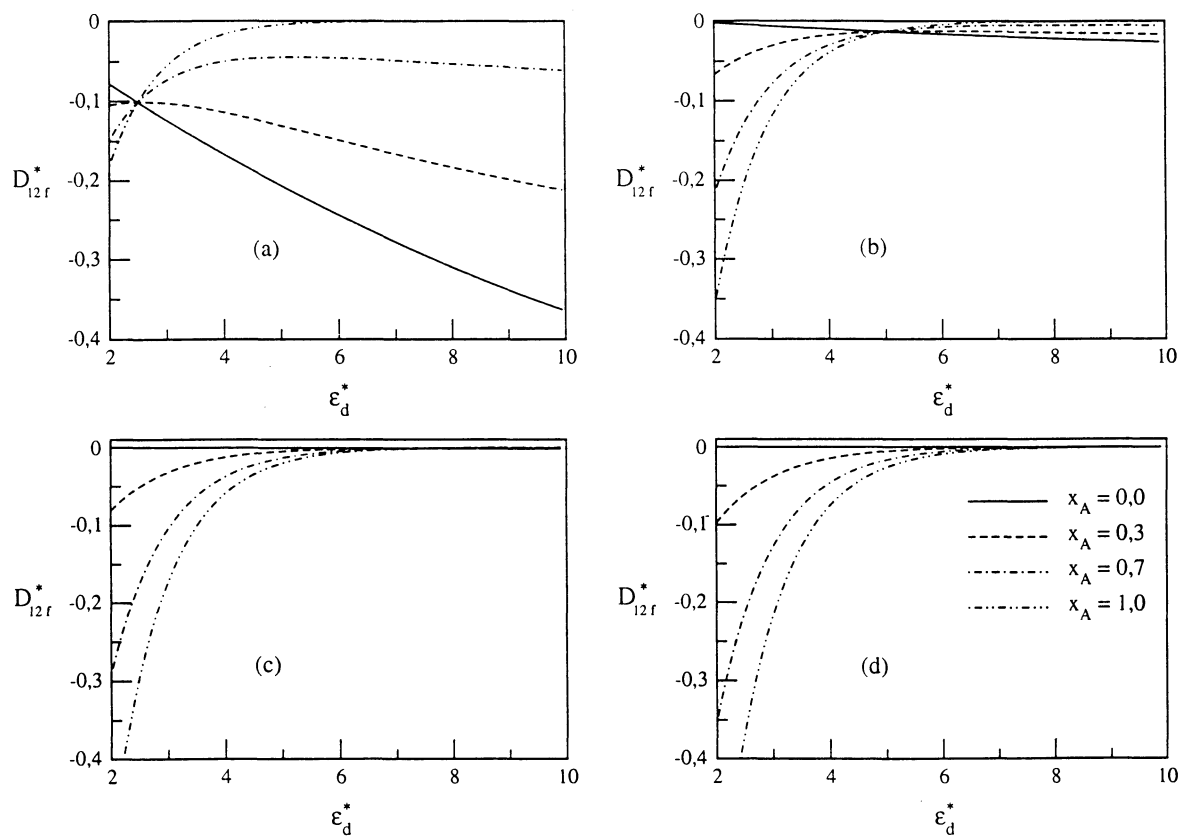


Figura 6.22: Coeficiente de difusão D_{12f}^* em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$. As frações molares variam de $x_A = 0$ até $x_A = 1,0$.

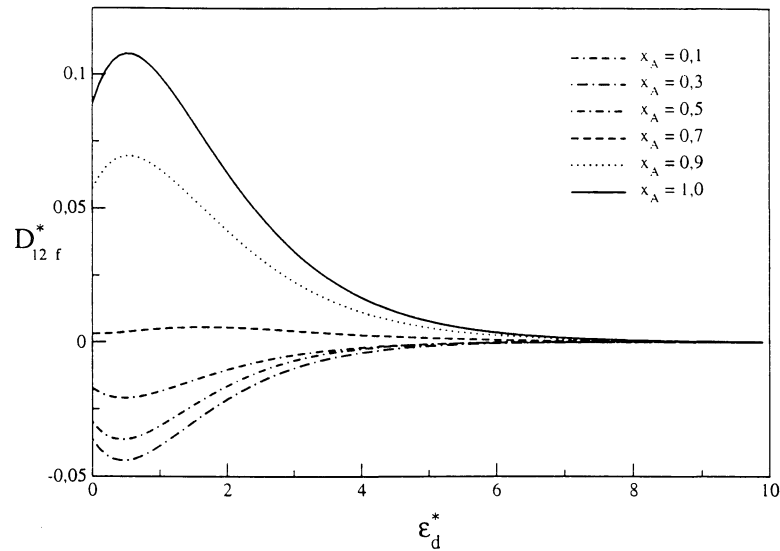


Figura 6.23: Coeficiente de difusão D_{12f}^* em função da energia de ativação direta ϵ_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 0,9$. Para $x_A = 0$ a difusão é nula.

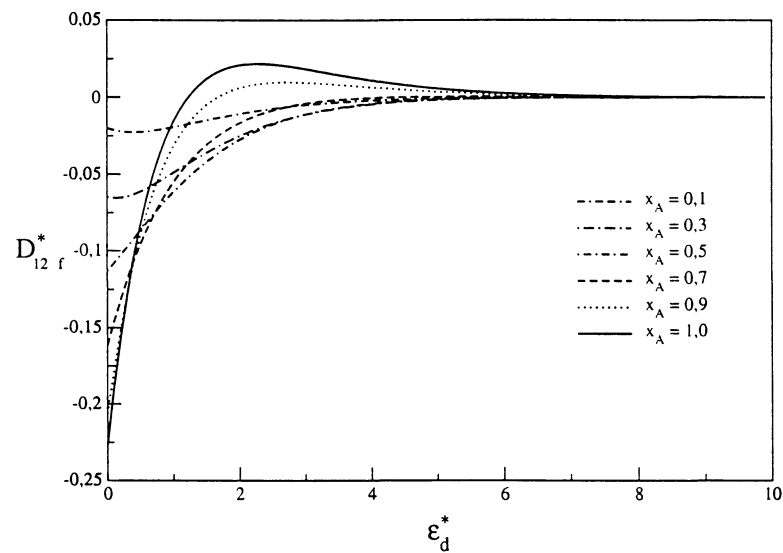


Figura 6.24: Coeficiente de difusão D_{12f}^* em função da energia de ativação direta ϵ_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. As frações molares variam de $x_A = 0,1$ até $x_A = 0,9$. Para $x_A = 0$ a difusão é nula.

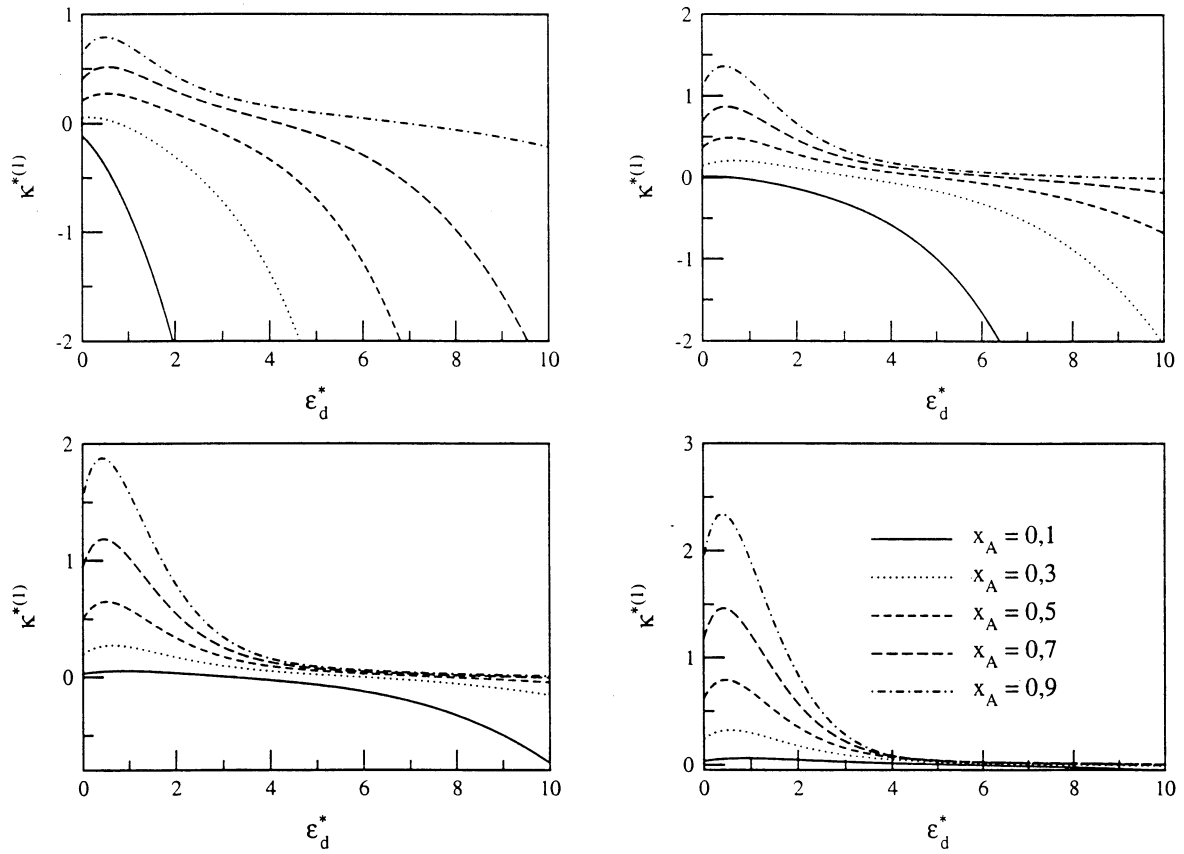


Figura 6.25: Segunda aproximação para o coeficiente da taxa de reação $\kappa_d^{*(1)}$ em função da energia de ativação direta ϵ_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\epsilon_r^* = 2,5$; (b) $\epsilon_r^* = 5,0$; (c) $\epsilon_r^* = 7,5$; (d) $\epsilon_r^* = 10$.

grandeza são as mesmas, e os resultados para frações molares inferiores a 0,5 são realmente muito semelhantes.

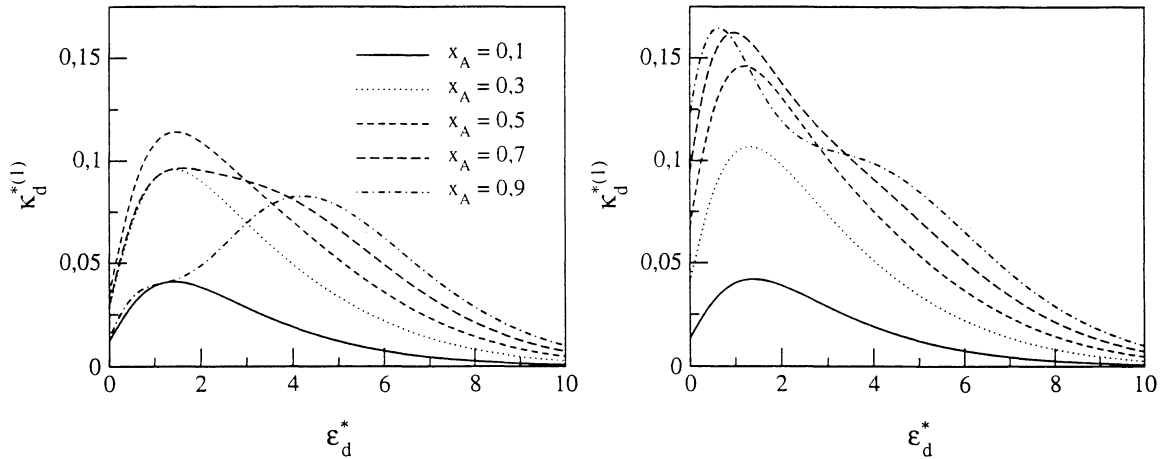


Figura 6.26: Segunda aproximação para o coeficiente da taxa de reação $\kappa_d^{*(1)}$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo, no gráfico à esquerda e o modelo de Napier e Shizgal no gráfico à direita – e fator estérico unitário. Para $x_A = 0$ o coeficiente é nulo.

A terceira aproximação para o coeficiente da taxa de reação, $\kappa_d^{*(2)}$ está representada na figura (6.27) para quatro valores de energia de ativação e cinco valores de frações molares. Em relação à $\kappa_d^{*(1)}$, a convergência neste caso é mais rápida e para ε_d^* acima de $2,5kT$ os valores da terceira aproximação são inferiores aos da segunda.

A figura (6.28) apresenta a outra parte da terceira aproximação do coeficiente da taxa de reação, designada por $\kappa_d^{\dagger(2)}$. Este termo só é realmente significativo, como se pode observar, para baixas energias de ativação direta e reversa, pois à medida que essas energias vão aumentando, $\kappa_d^{\dagger(2)}$ vai convergindo para zero. Para $\varepsilon_d^* > 5,0$ e $\varepsilon_r^* > 5,0$, a contribuição é muito pequena.

Os resultados encontrados para a terceira aproximação de κ_d calculados através do termo alternativo estão ilustrados na figura (6.29). O gráfico à esquerda representa $\kappa_d^{*(2)}$, enquanto o diagrama à direita corresponde à outra parte, denotada por $\kappa_d^{\dagger(2)}$. Neste caso, pode-se observar que $\kappa_d^{\dagger(2)}$ é aproximadamente duas ordens de grandeza menor que $\kappa_d^{*(2)}$. Além disso, para energias de ativação superiores à $3kT$, a contribuição de $\kappa_d^{*(2)}$ à taxa total é negativa, ou seja, ao contrário da segunda aproximação, este coeficiente faz diminuir a taxa da reação direta. A outra diferença em relação à segunda aproximação é o fato da convergência ser mais rápida neste caso.

E por último, os resultados determinados empregando-se a integral reativa proposta por Napier e Shizgal estão indicados na figura (6.30). Novamente, o gráfico à esquerda representa $\kappa_d^{*(2)}$, enquanto o diagrama à direita corresponde à outra parte, denotada por $\kappa_d^{\dagger(2)}$. As duas contribuições diferem também aqui em duas ordens de grandeza, sendo $\kappa_d^{\dagger(2)}$ a menor delas. Mas, em comparação ao resultado determinado através do emprego do

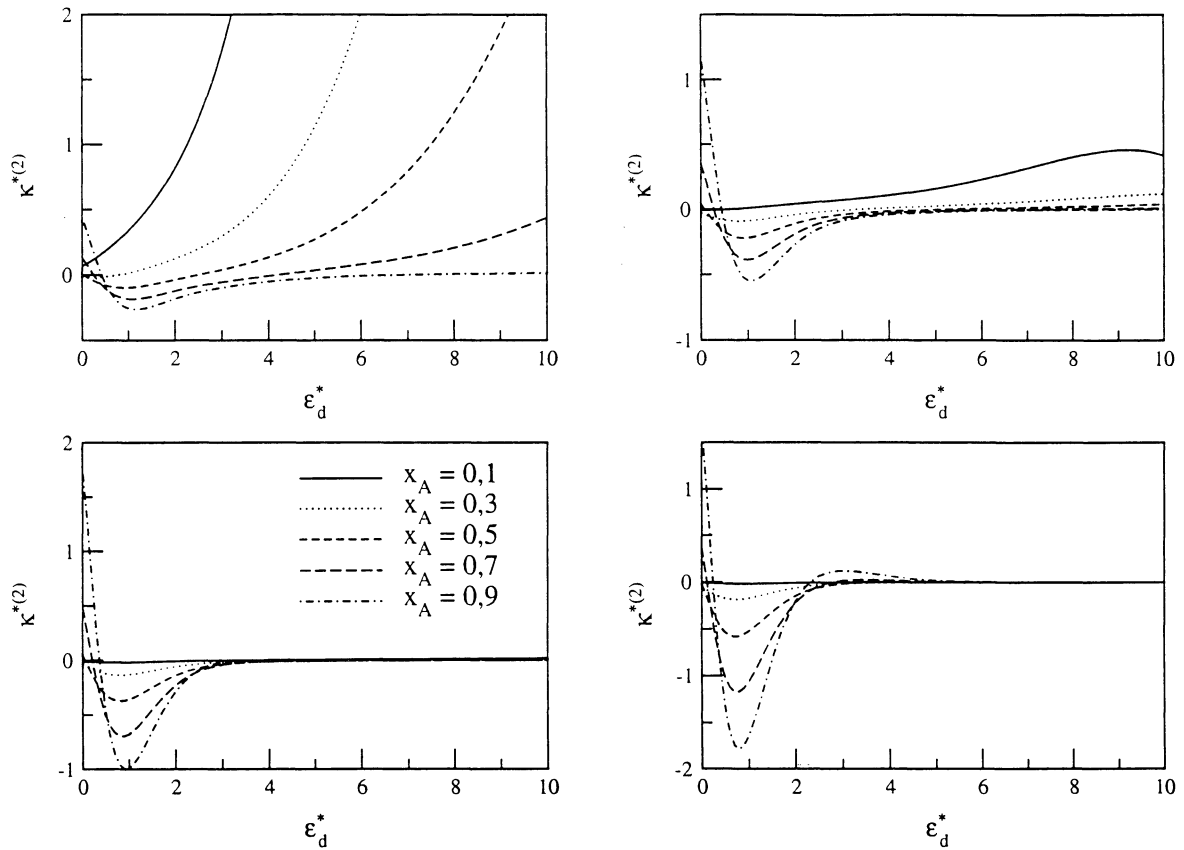


Figura 6.27: Terceira aproximação para o coeficiente da taxa de reação $\kappa_d^{*(2)}$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$.

termo alternativo, este coeficiente da taxa de reação é maior, em módulo. A partir de $3kT$ o coeficiente $\kappa_d^{*(2)}$ torna-se negativo para qualquer fração molar, enquanto $\kappa_d^{\dagger(2)}$ passa a ser predominantemente positivo.

Foi mostrado ao longo desta seção o comportamento dos principais coeficientes de transporte característicos de uma mistura binária sujeita a reações químicas do tipo reversíveis ou irreversíveis. Da mesma forma que foi comentado no capítulo anterior, há que se tomar cuidado com o fato que para baixas energias de ativação, a série utilizada para expandir a função de distribuição pode não convergir como esperado. Principalmente por esta razão mostrou-se os resultados para as reações reversíveis a partir de uma energia de ativação reversa igual a $2,5kT$. Abaixo disso, é difícil obter uma solução confiável, uma vez que alguns resultados – por exemplo, figura (6.1) – apresentam resultados inesperados, como coeficientes negativos, que contrariam as previsões da termodinâmica.

No capítulo seguinte será apresentada uma comparação entre os resultados deste capítulo e também do capítulo anterior, que envolve uma reação que pode ser considerada um caso limite da reação reversível ou da irreversível. A investigação de sistemas que reagem

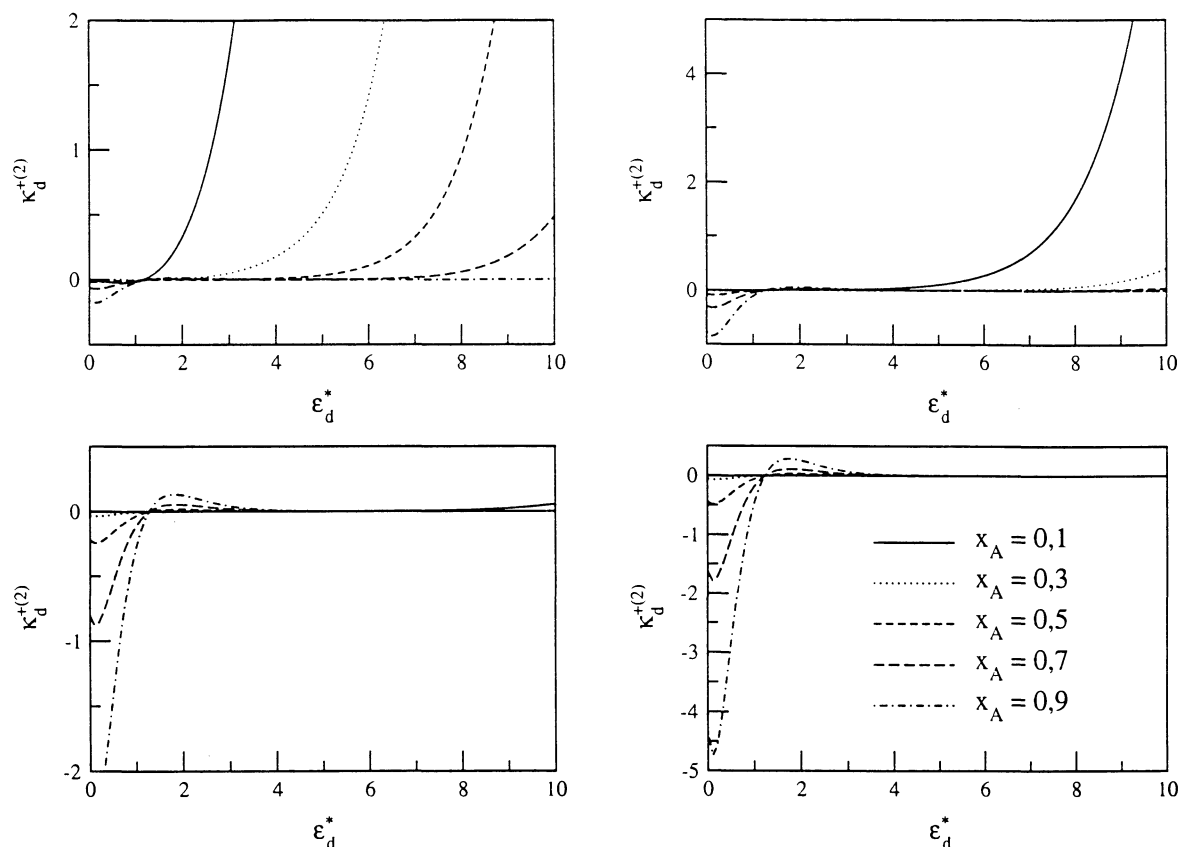
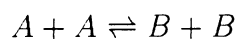
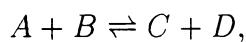


Figura 6.28: Terceira aproximação para o coeficiente da taxa de reação $\kappa_d^{\dagger(2)}$ em função da energia de ativação direta ε_d^* , para uma mistura binária reversível $A + A \rightleftharpoons B + B$ e fator estérico unitário. Foram consideradas as seguintes energias de ativação reversa: (a) $\varepsilon_r^* = 2,5$; (b) $\varepsilon_r^* = 5,0$; (c) $\varepsilon_r^* = 7,5$; (d) $\varepsilon_r^* = 10$.

conforme



e suas formas variantes, se esgota nos casos apresentados ao longo deste trabalho. Embora seja uma reação bastante simples, os cálculos necessários para a determinação dos coeficientes de transporte e mesmo para a taxa de reação são longos e dispendiosos de tempo. A extensão para outras reações mais complexas, como por exemplo



segue a mesma estrutura de cálculo aqui apresentada, apenas com a introdução de novos parâmetros – massas e diâmetros – e o dobro de equações a serem resolvidas. O estudo de tais sistemas, porém, torna-se muito difícil sem o entendimento do que ocorre com sistemas, do ponto de vista químico, mais simples. Uma das intenções deste trabalho é justamente oferecer suporte para estudos mais avançados.

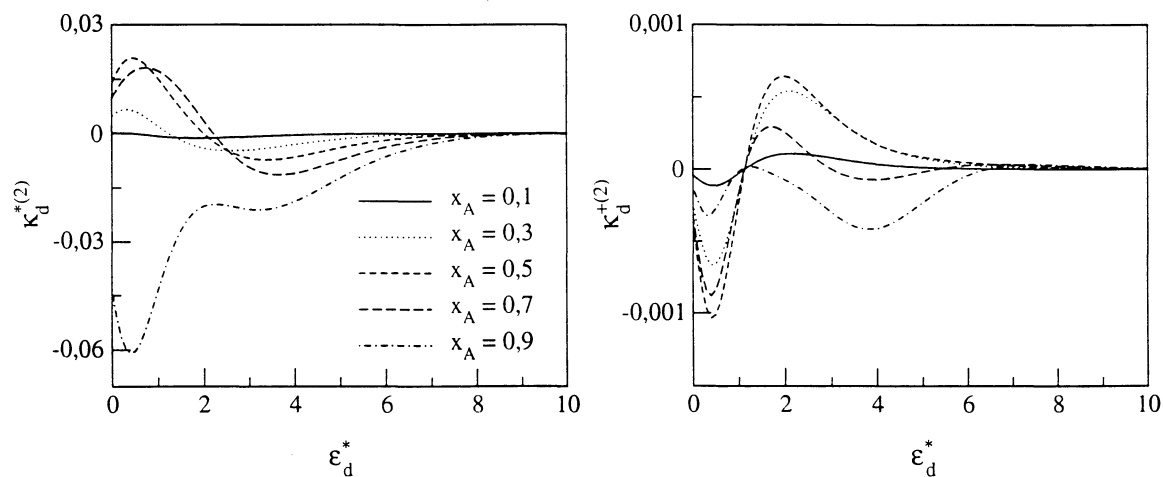


Figura 6.29: Terceira aproximação para o coeficiente da taxa de reação $\kappa_d^{*(2)}$ – à esquerda – e $\kappa_d^{+ (2)}$ – à direita – em função da energia de ativação direta ϵ_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo alternativo – e fator estérico unitário. Para $x_A = 0$ o coeficiente é nulo.

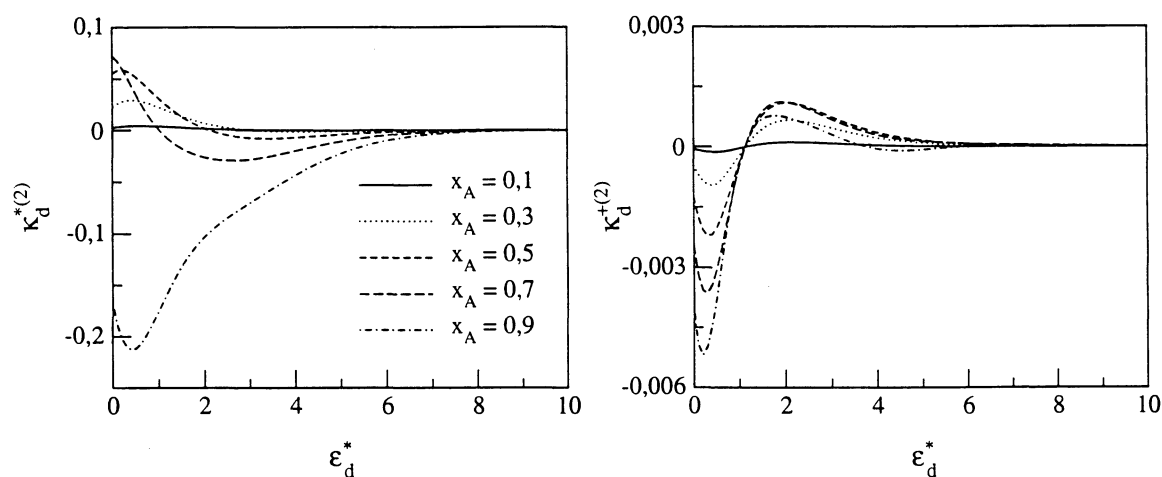


Figura 6.30: Terceira aproximação para o coeficiente da taxa de reação $\kappa_d^{*(2)}$ – à esquerda – e $\kappa_d^{+ (2)}$ – à direita – em função da energia de ativação direta ϵ_d^* , para uma mistura binária irreversível $A + A \rightarrow B + B$ – considerando o modelo de Napier e Shizgal – e fator estérico unitário. Para $x_A = 0$ o coeficiente é nulo.

Capítulo 7

Discussões e Conclusões

O objetivo principal desta tese foi o de realizar um estudo a respeito da contribuição que as reações químicas podem fornecer aos coeficientes de transporte típicos de uma mistura binária de gases ideais. Além disso, fez-se também uma análise sobre as correções ao coeficiente da taxa de reação, que devem ser consideradas quando o sistema está afastado do estado de equilíbrio químico. Vale lembrar que este coeficiente está diretamente relacionado à velocidade com que as reações se sucedem em busca do estado de equilíbrio. Por fim, procurou-se analisar o efeito tanto da reversibilidade quanto da irreversibilidade nas soluções encontradas e também como a ausência dos produtos da reação afetam os processos de transporte e a própria velocidade da reação.

A primeira aplicação da teoria dos processos reativos foi desenvolvida no capítulo 4. O sistema em análise era composto por uma mistura binária que se encontrava na etapa final das reações, situação na qual a força química é muito pequena. Além disso, as reações foram classificadas como processos rápidos, o que permitiu obter informações a respeito da interação entre os processos de transporte e as reações químicas com apenas a segunda aproximação da função de distribuição. À exceção da razão de termo-difusão, todas as demais contribuições das reações químicas aos coeficientes de transporte analisados foram negativas. Em relação à k_T , verificou-se que esta razão era positiva para reações exotérmicas e negativa para as endotérmicas. Como o sistema estava próximo ao equilíbrio químico, a energia de ativação reversa não podia ser considerada um parâmetro livre, mas foi relacionada à fração molar por meio do calor de reação. Assim, para frações molares dos reagentes superiores a 0,5 foi necessário limitar o valor inicial da energia de ativação direta para evitar o aparecimento de energias reversas negativas. Mas, apesar desse cuidado, as relações de reciprocidade de Onsager foram plenamente verificadas, assim como o fato de reverter a direção das reações não modificou o resultado para os coeficientes de transporte e nem tão pouco para a taxa de reação.

No capítulo 5 iniciou-se o cálculo da perturbação de segunda ordem da função de distribuição. Foi analisada uma mistura binária irreversível no estado inicial, o que reduziu o caso para um gás único. A teoria foi investigada sob o ponto de vista de dois termos reativos distintos e ao final foram calculados os coeficientes de viscosidade, condutividade e também a taxa de reação. Este foi o primeiro exemplo de um processo reativo lento.

A seguir, no capítulo 6, dois outros modelos de reação, especificamente um reversível

$A + A \rightleftharpoons B + B$ e outro irreversível $A + A \rightarrow B + B$ foram analisados através da terceira aproximação para a função de distribuição ou aproximação de Burnett, admitindo-se também que os processos reativos eram lentos. O sistema irreversível foi estudado considerando duas formas para o termo reativo: a integral proposta por Napier e Shizgal e um outro termo, baseado na conservação da densidade do número de partículas, introduzido e denominado neste trabalho como termo alternativo. Todos os coeficientes apresentados foram calculados admitindo-se o fator estérico unitário, condição na qual o diâmetro reativo é idêntico ao elástico. Foi mostrado também a influência da energia de ativação (direta ou reversa) no comportamento de cada coeficiente.

Todas as curvas obtidas neste trabalho para os coeficientes de transporte e também para o coeficiente da taxa de reação, sem exceção, convergem para zero quando a energia de ativação direta e/ou reversa cresce consideravelmente. Posto de outra forma, as maiores contribuições que os fenômenos reativos fornecem aos processos de transporte, em módulo, são encontradas dentro de uma faixa de energia de ativação entre 0 e $4kT$, aproximadamente. No caso limite de só haver produtos nas misturas irreversíveis, o que é caracterizado pelo fato da fração molar do constituinte A ser nula, os coeficientes de viscosidade, difusão, condutividade térmica e razão de termo-difusão são todos nulos, independente do modelo escolhido para o termo reativo. Isto é esperado, pois se a reação é irreversível e se não há reagentes, não há condições para ocorrer uma reação.

Os resultados encontrados no capítulo 4, que tratou de processos reativos rápidos, não podem ser comparados com os demais desta tese, uma vez que a maneira pela qual a equação de Boltzmann foi estabelecida para esta situação difere daquela utilizada para o caso de processos lentos. A consequência direta disso está refletida nas diferentes ordens de aproximação que foram utilizadas para escrever a função de distribuição e encontrar os coeficientes de transporte. Por outro lado, nos capítulos 5 e 6, embora as reações tivessem características diferentes, foram estudados processos do mesmo tipo, o que permite então uma comparação entre os resultados obtidos para os processos lentos.

As figuras (7.1)–(7.4) ilustram o comportamento dos coeficientes adimensionais da viscosidade, condutividade e do coeficiente da taxa de reação para as três reações investigadas ao longo dos capítulos 5 e 6. $A + A \rightarrow$ produtos representa a situação de uma mistura binária completamente afastada do equilíbrio químico ainda no estado inicial, situação que é caracterizada por um único gás, uma vez que a presença dos produtos não é significativa em relação aos predominantes reagentes. Em todos esses gráficos, $A + A \rightarrow B + B$ e $A + A \rightleftharpoons B + B$ correspondem a uma mistura binária também afastada do equilíbrio, de tal modo que tanto a fração molar dos reagentes como a força química são caracterizadas por seus valores máximos: $x_A = 1,0$ e $\mathcal{F}_q = 1$. A diferença entre estas duas reações está no caráter reversível ou não que possuem. No caso irreversível, há o fato de se ter duas soluções determinadas através de termos reativos diferentes: o termo alternativo e ainda aquele utilizado por Napier e Shizgal. A idéia foi colocar lado a lado as quatro soluções encontradas para os três tipos de reações quando, teoricamente, sob determinadas condições de concentração e força química¹ todas estas soluções deveriam ser coincidentes. O

¹Para que uma comparação seja possível, é preciso impor, tanto na mistura reversível como na irreversível, as condições que caracterizam a reação $A + A \rightarrow$ produtos, ou especificamente: limite zero de produtos, força química unitária e energia de ativação reversa ε_r^* nula.

que se conclui após a observação dessas figuras, em particular das figuras (7.1) e (7.2), é que a concordância entre as quatro soluções só é significativa a partir de uma energia de ativação ε_d^* superior a 4 unidades. Abaixo desse valor, no caso da viscosidade, o resultado via método alternativo é o que mais se aproxima da solução encontrada para um gás único, enquanto que para a condutividade térmica a solução da mistura reversível apresenta um resultado semelhante ao do gás único.

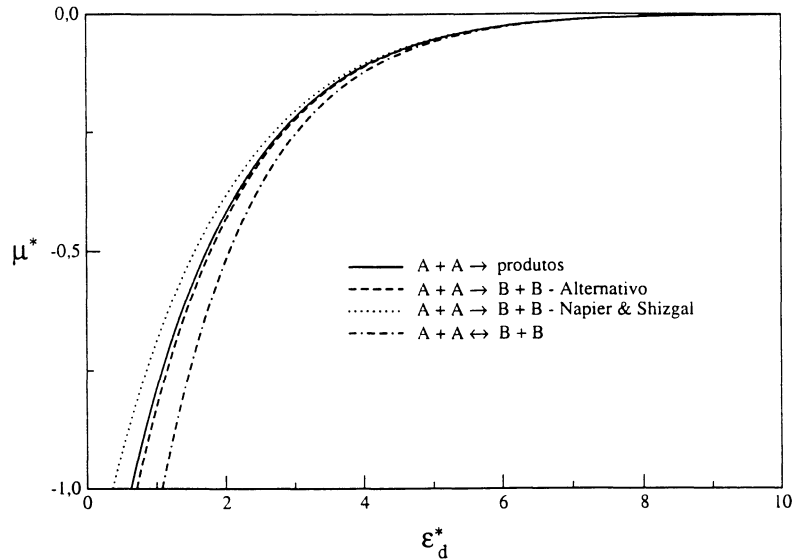


Figura 7.1: Comparação entre a aproximação de segunda ordem para a viscosidade obtida através das seguintes teorias: um gás único – linha contínua; uma mistura binária irreversível usando o termo alternativo – linha tracejada; uma mistura binária irreversível usando o termo proposto por Napier e Shizgal – linha pontilhada; e uma mistura binária reversível, considerando a energia de ativação reversa nula – linha formada por traços e pontos. À exceção da teoria de um gás único, nos outros casos foi considerado a situação na qual a fração molar do constituinte A é máxima, ou seja, $x_A = 1$, assim como a força química é máxima, $\mathcal{F}_q = 1$. Estas condições tornam possível considerar o coeficiente de viscosidade adimensional como sendo $\mu^* = (\mu^{(2)} + \mu^{(2)'})/\mu^{(1)}$. O fator estérico é unitário nas quatro curvas.

Uma das hipóteses para que não tenha ocorrido uma concordância total entre as soluções pode estar na figura (7.3), que apresenta $\kappa_d^{*(1)}$ – a segunda aproximação para o coeficiente da taxa de reação – e também na figura (7.4), que mostra a variação relativa da taxa de reação, definida pela relação:

$$\frac{\kappa_d^{(0)} - \kappa_d}{\kappa_d^{(0)}} = \frac{\kappa_d^{(0)} - (\kappa_d^{(0)} + \kappa_d^{(1)} + \kappa_d^{(2)})}{\kappa_d^{(0)}} = -(\kappa_d^{*(1)} + \kappa_d^{*(2)}). \quad (7.1)$$

O gráfico da segunda aproximação para a taxa de reação mostra claramente que para baixas energias de ativação, $\varepsilon_d^* < 4$, as quatro soluções apresentam dois resultados bastante distintos. Enquanto a mistura irreversível via termo de Napier e Shizgal fornece uma

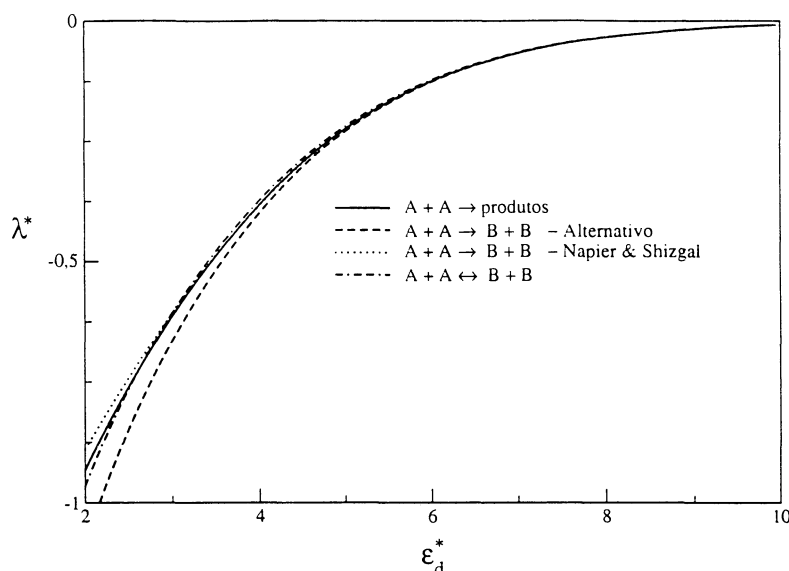


Figura 7.2: Comparação entre a aproximação de segunda ordem para a condutividade obtida através das seguintes teorias: um gás único – linha contínua; uma mistura binária irreversível usando o termo alternativo – linha tracejada; uma mistura binária irreversível usando o termo proposto por Napier e Shizgal – linha pontilhada; e uma mistura binária reversível, considerando a energia de ativação reversa nula – linha caracterizada por traços e ponto. À exceção da teoria de um gás único, nos outros casos foi considerado $x_A = 1$ e ainda $\mathcal{F}_q = 1$, ou seja, ausência de produtos e força-química máxima. Assim o coeficiente de condutividade adimensional pode ser expresso pela relação $\lambda^* = (\lambda^{(2)} + \lambda''^{(2)})/\lambda^{(1)}$. O fator estérico é unitário nas quatro curvas.

solução exatamente igual à obtida para a mistura reversível, a mistura irreversível via termo alternativo coincide totalmente com a solução obtida quando se considera um único gás. Apenas para altas energias de ativação é possível observar na figura (7.3) a concordância entre as curvas². Na figura (7.4) está ilustrada a correção da taxa em relação ao valor em equilíbrio $\kappa^{(0)}$ e, embora não haja novamente concordância entre os resultados para baixas energias de ativação, a partir de aproximadamente $\varepsilon_d^* > 6$ todas as soluções convergem para o valor unitário, o que significa que a contribuição dos coeficientes da taxa fora do equilíbrio, $\kappa^{(1)}$ e $\kappa^{(2)}$, torna-se desprezível em relação ao valor em equilíbrio.

As diferenças encontradas nas soluções estudadas são ditadas principalmente pelos termos de produção do balanço de temperatura e da densidade do número de partículas na implementação do método de Chapman-Enskog. Cabe destacar que os operadores elásticos das equações são todos similares. Foi visto, por exemplo, que no limite de $x_B = 0$, ou seja, na ausência total de produtos, nem $A + A \rightleftharpoons B + B$ e nem $A + A \rightarrow B + B$ coincidem com $A + A \rightarrow \text{produtos}$. Isso porque os diferentes resultados para os termos de produção

²Talvez a explicação para a coincidência entre o caso reversível e o de Napier e Shizgal esteja no fato de que as equações obtidas neste último procedimento são exatamente as mesmas do caso reversível quando se impõe a condição de $\varepsilon_r^* = 0$. Ora, o que se representa na figura (7.3) é o caso limite de $\varepsilon_r^* = 0$ para a mistura reversível.

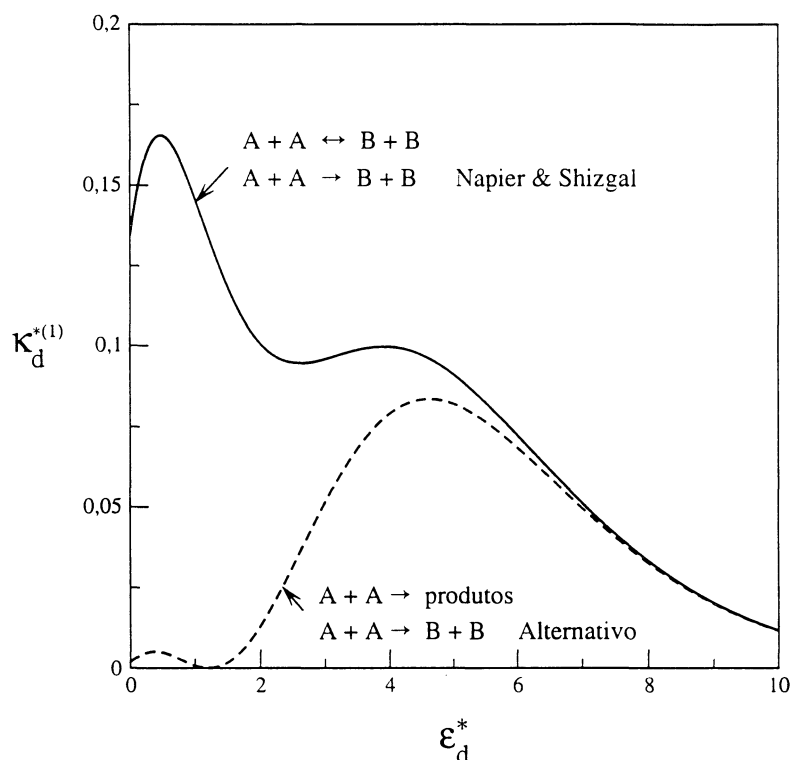


Figura 7.3: Comparação entre a aproximação de primeira ordem para a taxa de reação obtida através das seguintes teorias: um gás único e uma mistura binária irreversível usando o termo alternativo – linha tracejada; uma mistura binária irreversível usando o termo proposto por Napier e Shizgal e uma mistura binária reversível, considerando a energia de ativação reversa nula – linha contínua. Para realizar esta comparação é necessário estabelecer a mesma condição para os casos reversível e irreversível: o sistema se encontra completamente afastado do equilíbrio, tal que não há produtos da reação no sistema, ou seja $x_B = 0$. O fator estérico é unitário nas quatro curvas.

da temperatura e da densidade dessas reações, levam a diferentes termos não homogêneos das equações de Chapman-Enskog para os três tipos de reações. Fitzpatrick e Desloge [79] denominaram esta situação como o efeito não nulo dos produtos na ausência de produtos, pois mesmo sob a circunstância específica de $x_B = 0$, ainda permanecem nas equações de Chapman-Enskog termos ligados aos produtos. Segundo Fitzpatrick e Desloge, este efeito surge do fato que o coeficiente $e_1^{A(1)}$ não se anula quando a densidade de B é zero na reação $A + A \rightarrow B + B$. Pelo menos com relação ao coeficiente da taxa de reação $\kappa^{*(1)}$, o termo alternativo³ para a reação $A + A \rightarrow B + B$ não se encaixa nestas considerações, pois a concordância é perfeita com a reação $A + A \rightarrow \text{produtos}$. Mas, apenas para este coeficiente.

Não se pode deixar de lembrar que o caso irreversível, no qual a seção de choque

³Deve ser destacado, contudo, o fato de que para a integral reativa utilizada por Napier e Shizgal não há conservação da densidade do número de partículas na aproximação de Burnett. Isso definitivamente não ocorre quando se emprega o termo alternativo no método de Chapman-Enskog.

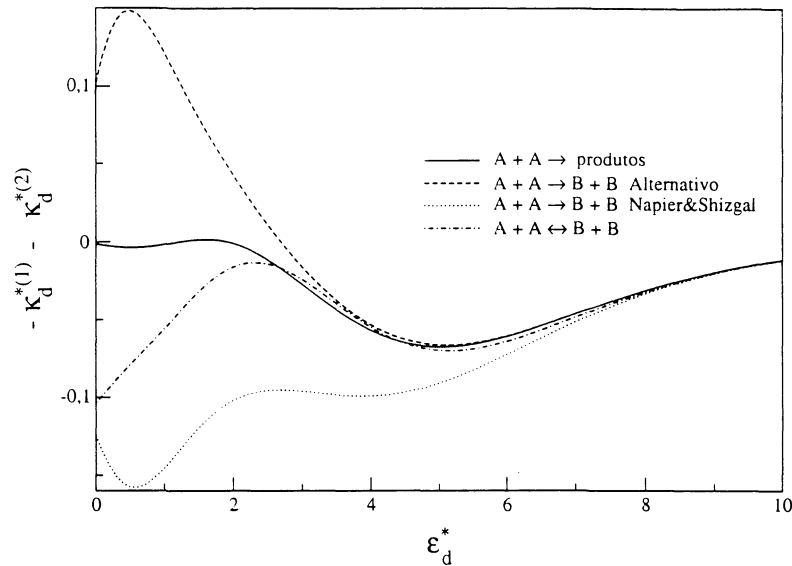


Figura 7.4: Comparação entre a variação relativa da taxa de reação, relação (7.1), obtida através das seguintes teorias: um gás único – linha contínua, uma mistura binária irreversível usando o termo alternativo – linha tracejada; uma mistura binária irreversível usando o termo proposto por Napier e Shizgal, e uma mistura binária reversível, considerando a energia de ativação reversa nula – linha composta por traços e ponto. Para realizar esta comparação é necessário estabelecer a mesma condição para os casos reversível e irreversível: o sistema se encontra completamente afastado do equilíbrio, tal que não há produtos da reação no sistema, ou seja $x_B = 0$. O fator estérico é unitário nas quatro curvas.

reativa reversa σ_r^* tende a zero, viola o princípio da reversibilidade microscópica e neste caso em particular não pode ser aplicado. Este sem dúvida é o grande inconveniente em se lidar com as reações irreversíveis. Por outro lado, em todos os resultados obtidos para os coeficientes de transporte e da taxa de reação nos casos reversíveis, capítulos 4 e 6, conseguiu-se encontrar relações para as reações reversas em função das reações diretas. Enquanto nos processos reversíveis rápidos foi verificado que

$$\Delta(x_A; \epsilon_d^*) = \Delta(1 - x_A; \epsilon_d^* + E^*) = \Delta(x_B; \epsilon_r^*), \quad (7.2)$$

com Δ representando a contribuição devida à reação aos coeficientes de transporte, $\mu^* - 1$, $\lambda^* - 1$, $D_{12}^* - 1$ ou $|k_T|$, nos processos reativos lentos também valem relações semelhantes

$$\Delta(x_A; \epsilon_d^* = \epsilon_r^*) = \Delta(1 - x_A; \epsilon_d^* = \epsilon_r^*) = \Delta(x_B; \epsilon_r^* = \epsilon_d^*), \quad (7.3)$$

sendo que Δ agora corresponde à razão entre a segunda e a primeira aproximação para o coeficiente de transporte, denotados no capítulo 6 por μ^* , λ^* , D_{12}^* e $|k_T|$. As mesmas relações são válidas também para os coeficientes da taxa de reação direta e reversa. A diferença entre as relações (7.2) e (7.3) está no fato que a energia de ativação reversa no caso rápido está diretamente ligada ao calor de reação e conseqüentemente à fração molar, pois foi considerado que o sistema estava próximo ao equilíbrio químico. Nos processos lentos, ϵ_r^* é um parâmetro livre.

Quanto às relações de reciprocidade de Onsager, apenas no estudo das reações rápidas – capítulo 4 – foi possível investigá-las. Naquele caso particular, a solução de primeira ordem da função de distribuição permitiu a análise da interação entre o fenômeno reativo e os processos de transporte. Assim, as relações de Onsager entre os coeficientes de termo-difusão e difusão térmica foram verificadas pois a teoria matemática envolvida era de primeira ordem. Contudo, nos capítulos seguintes, nos quais foram analisados os processos reativos lentos, tornou-se necessário avançar em uma ordem na solução da função de distribuição, chegando-se à função de Burnett. Essa solução, de segunda ordem, não verifica as relações de Onsager e por esta razão, não se fez menção de relações entre os coeficientes de transporte no caso dos processos lentos.

De qualquer modo, se as soluções analisadas nas figuras (7.1)–(7.4) não apresentam concordância para baixas energias de ativação, ou ainda, se as soluções encontradas nos capítulos 5 e 6 indicavam valores negativos para os coeficientes de transporte, isto pode indicar uma limitação do método de solução. De fato, esta questão já foi discutida ao final do capítulo 5, e concluiu-se que à medida que a energia de ativação diminui, a seção de choque reativa torna-se maior, assim como o parâmetro θ de expansão da função de distribuição. Isto pode ser o fator determinante pela não convergência da série. Em resumo, as soluções obtidas na região de baixa energia de ativação devem ser desconsideradas, uma vez que invalidam a solução apresentada para f e apresentam resultados que violam a termodinâmica.

Um parâmetro que desempenha um papel importante na interação química é o fator estérico s . Se a condição $s \ll 1$ fosse observada, o que refletiria em um diâmetro reativo muito menor que o elástico, então a convergência da função de distribuição seria garantida para todos os valores da energia de ativação. O problema em impor esta condição é que, nesse caso, todas as contribuições obtidas com a segunda e terceira aproximações da função de distribuição seriam realmente desprezíveis em relação à obtida com a função de Maxwell. O objetivo aqui foi o de conhecer a máxima contribuição proveniente dos processos reativos, mesmo que para obter uma solução coerente fisicamente, tenha que se impor a limitação da energia de ativação.

Uma outra questão que merece ser discutida diz respeito ao número de termos utilizados na expansão em polinômios de Sonine da perturbação da função de distribuição. Para determinar o coeficiente $\kappa^{*(2)}$ na reação $A + A \rightarrow \text{produtos}$, Shizgal [19] fez uma análise da convergência de diversas séries compostas por até cinco termos na expansão. Para $\epsilon_d^* \approx 0$, o coeficiente $\kappa^{*(2)}$ apresentou convergência somente a partir de quatro termos, enquanto que para $\epsilon_d^* = 10$, três termos foram suficientes para obter um resultado convergente. Para se ter uma idéia clara do papel que desempenha a quantidade de termos na expansão de polinômios de Sonine, apresenta-se na figura (7.5) a primeira aproximação fora do equilíbrio para o coeficiente da taxa de reação da mistura $A + A \rightleftharpoons B + B$ levando-se em conta apenas um e dois termos na solução. Os gráficos mostram claramente que a solução com um termo difere consideravelmente da solução com dois termos na maioria das situações.

Quanto à expectativa pelo aumento da condutividade térmica em razão da presença das reações químicas, fato levantado por Nernst[35] no começo do século passado, talvez seja necessário considerar modelos de reações não tão simplificados quanto os que foram tratados aqui. Para estudar com mais profundidade a condução de calor dentro de sistemas reativos

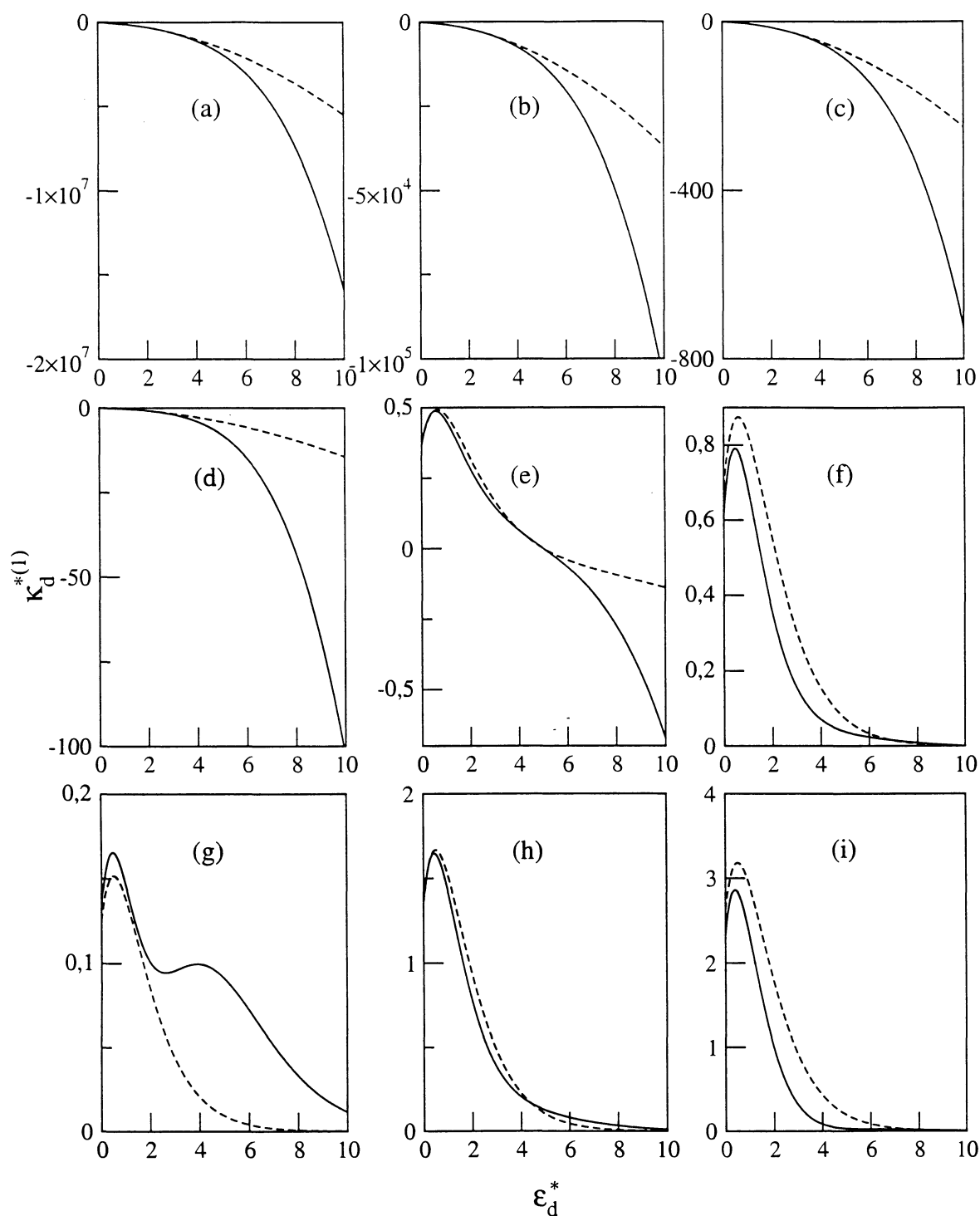


Figura 7.5: Comparação entre o coeficiente da taxa de reação $\kappa_d^{*(1)}$ para a reação $A + A \rightleftharpoons B + B$ calculada com um termo na expansão de Sonine – representada pela linha tracejada – e com dois termos na expansão – linha contínua. A fração molar e a energia de ativação reversa possuem os seguintes valores: (a) $x_A \approx 0$ e $\varepsilon_r^* = 0$; (b) $x_A \approx 0$ e $\varepsilon_r^* = 5$; (c) $x_A \approx 0$ e $\varepsilon_r^* = 10$; (d) $x_A = 0,5$ e $\varepsilon_r^* = 0$; (e) $x_A = 0,5$ e $\varepsilon_r^* = 5$; (f) $x_A = 0,5$ e $\varepsilon_r^* = 10$; (g) $x_A = 1,0$ e $\varepsilon_r^* = 0$; (h) $x_A = 1,0$ e $\varepsilon_r^* = 5$; (i) $x_A = 1,0$ e $\varepsilon_r^* = 10$.

é bem provável que o papel desempenhado principalmente pelas massas e mesmo pelos diâmetros das moléculas seja muito relevante não apenas nesse processo como também na própria difusão. Cabe destacar que em seu trabalho, Nernst associou diretamente a condutividade térmica ao coeficiente de difusão da mistura, além é claro, do calor da reação.

Um coeficiente que não correspondeu às previsões iniciais foi a viscosidade volumétrica, investigado por Kremer e Müller [56, 57]. Embora houvesse um termo não nulo nas equações de Chapman-Enskog relacionado ao divergente da velocidade, força termodinâmica que está diretamente relacionada à viscosidade volumétrica, os cálculos finais sempre apontaram um coeficiente nulo. Isto sugere que este processo de transporte merece outro tipo de investigação, como por exemplo, estudar de que modo o divergente da velocidade está, de fato, relacionado à força química. A causa real da não confirmação da teoria de Kremer e Müller, por ora, é difícil identificar.

A análise específica da convergência das expansões em polinômios de Sonine pode ser incluída numa lista relativamente grande de trabalhos que ainda faltam ser realizados. Isto porque, em relação à taxa de reação não há na literatura a mesma quantidade de trabalhos dedicados ao estudo dos coeficientes de transporte, o que torna a área de fenômenos de transporte em sistemas reativos um vasto campo de investigação. Outro tipo de trabalho que seria interessante dedicar atenção é o de simulação numérica de misturas reativas. Afinal, o modelo de interação química proposto por Present pode ser incluído no modelo usual das técnicas de simulação com a introdução de três novos parâmetros, relativos às energias de ativação e ao fator estérico.

Há pouco material disponível voltado ao estudo de processos de transporte em sistemas com reações do tipo ionização e dissociação, sistemas nos quais a energia relativa das moléculas ou átomos é tão alta que propicia a formação desses tipos de reações. A análise de sistemas com graus internos de liberdade, ou seja, sistemas nos quais os constituintes são de fato moléculas do tipo diatômicas ou poliatômicas ou ainda sistemas compostos por misturas quaternárias e a respectiva investigação do papel das características físicas como massa e diâmetro na interação química, sem dúvida representará um esforço muito maior de cálculo em relação ao que foi consumido para as reações aqui apresentadas, mas propiciarão com certeza oportunidades de investigação de uma gama enorme de reações.

Infelizmente, não há dados experimentais disponíveis para realizar uma verificação efetiva das soluções apresentadas neste trabalho e esta lacuna inviabiliza um julgamento preciso destas soluções. Por isso, se outros tipos de reações puderem ser investigadas, a comprovação ou não da teoria aqui apresentada poderia ser averiguada. O principal papel deste trabalho foi o de mostrar uma análise do que acontece aos processos de transporte em misturas de gases reativos, mesmo que sujeitos a reações simples. O que pôde ser visto com clareza é que as reações químicas não são responsáveis apenas pela taxa de reação, cuja equação constitutiva está conectada com a conhecida fórmula de Arrhenius, mas também perturbam de modo significativo a transferência de momento, massa e energia em cada colisão reativa, provocando desta forma uma alteração visível nos coeficientes de transporte da mistura.

Resumo

A seguir encontram-se listados os principais pontos investigados neste trabalho:

1. Estudo de uma teoria linear de processos próximos ao equilíbrio químico.
 - Determinação dos coeficientes de transporte (viscosidade, condutividade térmica, difusão e razão de termo-difusão).
 - Determinação do coeficiente da taxa de reação direta.
 - Verificação das Relações de Onsager.
 - Estabelecimento de uma relação entre as contribuições aos coeficientes de transporte provenientes da reação direta e da reversa.
2. Estudo de uma teoria não-linear para processos afastados do equilíbrio químico - Parte I.
 - Análise de uma reação irreversível no estado inicial através de dois modelos para o termo reativo.
 - Determinação dos coeficientes de transporte (viscosidade e condutividade térmica).
 - Determinação do coeficiente da taxa de reação direta.
 - Discussão sobre a validade da solução encontrada para baixas energias de ativação.
3. Estudo de uma teoria não-linear para processos afastados do equilíbrio químico - Parte II.
 - Análise de uma reação irreversível através de dois modelos para o termo reativo, sendo que um deles foi proposto neste trabalho.
 - Análise de uma reação reversível.
 - Determinação dos coeficientes de transporte (viscosidade, condutividade térmica, difusão e termo-difusão).
 - Determinação do coeficiente da taxa de reação direta.
 - Estabelecimento de uma relação entre as contribuições aos coeficientes de transporte provenientes da reação direta e da reversa para o caso reversível.
 - Comparação entre os resultados encontrados nas partes I e II.

Apêndice A

Integrais Elásticas e Reativas do Capítulo 4

A seguir é mostrado o resultado final das integrais apresentadas no capítulo 4, necessárias para a determinação dos coeficientes da perturbação da função de distribuição $\Phi_\alpha^{(1)}$.

Coeficientes b_0^α

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_E \left[b_0^\alpha S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_{(i}^\alpha \xi_{j)}^\alpha; b_0^\beta S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\beta^2) \xi_{(i}^\beta \xi_{j)}^\beta \right] S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_{(i}^\alpha \xi_{j)}^\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ &= -\frac{32}{3} n_\alpha n_\beta d^2 \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{kT}{m} \right)^{\frac{5}{2}} (4b_0^\alpha - b_0^\beta) \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[b_0^B S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_{(i}^B \xi_{j)}^B; b_0^A S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_{(i}^A \xi_{j)}^A \right] S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_{(i}^A \xi_{j)}^A d\mathbf{c}_A \\ &= -\frac{4}{3} n_A^2 d_R^2 \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{kT}{m} \right)^{\frac{5}{2}} e^{-\epsilon_d^*} \left[(39 + 16\epsilon_d^* + 4\epsilon_d^{*2}) b_0^A - 15b_0^B \right] \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[b_0^A S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_{(i}^A \xi_{j)}^A; b_0^B S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_{(i}^B \xi_{j)}^B \right] S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_{(i}^B \xi_{j)}^B d\mathbf{c}_B \\ &= \frac{4}{3} n_A^2 d_R^2 \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{kT}{m} \right)^{\frac{5}{2}} e^{-\epsilon_d^*} \left\{ 15b_0^A - [39 + 16(\epsilon_d^* + E^*) + 4(\epsilon_d^* + E^*)^2] b_0^B \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Coeficientes a_n^α e $d_n^{\alpha \ 1}$

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_E \left[\sum_{n=0}^1 a_n^\alpha S_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha; \sum_{n=0}^1 a_n^\beta S_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\beta^2) \xi_i^\beta \right] S_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ &= 2n_\alpha n_\beta d^2 \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} (-4a_0^\alpha + 4a_0^\beta + a_1^\alpha - a_1^\beta) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

¹Após pequenas modificações é possível utilizar os mesmos resultados das integrais em a_n^α a fim de determinar os coeficientes d_n^α , uma vez que as integrais para os dois coeficientes são similares.

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_E \left[\sum_{n=0}^1 a_n^\alpha S_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha; \sum_{n=0}^1 a_n^\beta S_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\beta^2) \xi_i^\beta \right] S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\
&= \frac{1}{2} n_\alpha n_\beta d^2 \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} (4\mathbf{a}_0^\alpha - 4\mathbf{a}_0^\beta - 59\mathbf{a}_1^\alpha + 27\mathbf{a}_1^\beta) \quad (\text{A.5})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 a_n^B S_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_i^B; \sum_{n=0}^1 a_n^A S_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_i^A \right] S_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_i^A d\mathbf{c}_A \\
&= n_A^2 d_r \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\varepsilon_d^*} \left\{ -12\mathbf{a}_0^A + 12\mathbf{a}_0^B + 5(1 + 2\varepsilon_d^*) \mathbf{a}_1^A - 5[1 + 2(\varepsilon_d^* + E^*)] \mathbf{a}_1^B \right\} \quad (\text{A.6})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 a_n^B S_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_i^B; \sum_{n=0}^1 a_n^A S_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_i^A \right] S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_i^A d\mathbf{c}_A \\
&= \frac{1}{12} n_A^2 d_R^2 \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\varepsilon_d^*} \left\{ 60(1 + 2\varepsilon_d^*) \mathbf{a}_0^A - 60(1 + 2\varepsilon_d^*) \mathbf{a}_0^B \right. \\
&\quad \left. - 3(169 + 76\varepsilon_d^* + 44\varepsilon_d^{*2}) \mathbf{a}_1^A + 5[63 + 20\varepsilon_d^* + 20\varepsilon_d^{*2} + 10E^*(1 + 2\varepsilon_d^*)] \mathbf{a}_1^B \right\} \quad (\text{A.7})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 a_n^A S_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_i^A; \sum_{n=0}^1 a_n^B S_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_i^B \right] S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_i^B d\mathbf{c}_B \\
&= -\frac{1}{12} n_A^2 d_R^2 \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\varepsilon_d^*} \left\{ 60[1 + 2(\varepsilon_d^* + E^*)] \mathbf{a}_0^A - 60[1 + 2(\varepsilon_d^* + E^*)] \mathbf{a}_0^B \right. \\
&\quad \left. - 5[63 + 20\varepsilon_d^* + 20\varepsilon_d^{*2} + 10E^*(1 + 2\varepsilon_d^*)] \mathbf{a}_1^A + 3[169 + 76(\varepsilon_d^* + E^*) + 44(\varepsilon_d^* + E^*)^2] \mathbf{a}_1^B \right\}. \quad (\text{A.8})
\end{aligned}$$

Coefficientes $\mathbf{e}_1^\alpha$

$$\int \mathbf{I}_E \left[\mathbf{e}_1^\alpha S_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2); \mathbf{e}_1^\beta S_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\beta^2) \right] S_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) d\mathbf{c}_\alpha = -n_\alpha n_\beta d^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} (4\mathbf{e}_1^\alpha - 4\mathbf{e}_1^\beta) \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_R \left[\mathbf{e}_1^B S_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2); \mathbf{e}_1^A S_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_A^2) \right] S_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_A^2) d\mathbf{c}_A \\
&= -\frac{1}{2} n_A^2 d_R^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\varepsilon_d^*} \left\{ (15 + 4\varepsilon_d^* + 4\varepsilon_d^{*2}) \mathbf{e}_1^A - [15 + 4\varepsilon_d^* + 4\varepsilon_d^{*2} + 2E^*(1 + 2\varepsilon_d^*)] \mathbf{e}_1^B \right\} \quad (\text{A.10})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_R \left[\mathbf{e}_1^A S_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_A^2); \mathbf{e}_1^B S_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) \right] S_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) d\mathbf{c}_B \\
&= \frac{1}{2} n_A^2 d_R^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\varepsilon_d^*} \left\{ [15 + 4\varepsilon_d^* + 4\varepsilon_d^{*2} + 2E^*(1 + 2\varepsilon_d^*)] \mathbf{e}_1^A \right. \\
&\quad \left. - [15 + 4(\varepsilon_d^* + E^*) + 4(\varepsilon_d^* + E^*)^2] \mathbf{e}_1^B \right\}. \quad (\text{A.11})
\end{aligned}$$

Apêndice B

Integrais Elásticas e Reativas do Capítulo 5

A solução das equações (5.45)–(5.51) requer o conhecimento de algumas integrais elásticas e reativas, como estas que são listadas a seguir.

Coeficiente f_1

$$\int \mathbf{I}_E \left[-f_2 S_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2) \right] S_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2) d\mathbf{c} = -4 n^2 d^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} f_2 \quad (\text{B.1})$$

Coeficiente h_1

$$\int \mathbf{I}_E \left[-h_1 S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \xi_i \right] S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \xi_i d\mathbf{c} = 43 n^2 d^2 \pi^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} h_1 \quad (\text{B.2})$$

Coeficientes $b_0^{(1)}$ e $b_0^{(2)}$

$$\begin{aligned} \int \mathbf{I}_E \left\{ -b_0^{(1)} S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}^2) \xi_{\langle i} \xi_{j \rangle}; -e_2^{(1)} S_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2) \right\} S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}^2) \xi_{\langle i} \xi_{j \rangle} d\mathbf{c} \\ = n^2 d^2 \pi^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{5/2} b_0^{(1)} e_2^{(1)} \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

$$\int \mathbf{I}_E \left[-b_0^{(\nu)} S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}^2) \xi_{\langle i} \xi_{j \rangle} \right] S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}^2) \xi_{\langle i} \xi_{j \rangle} d\mathbf{c} = 32 n^2 d^2 \pi^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{5/2} b_0^{(\nu)}, \quad \nu = 1, 2. \quad (\text{B.4})$$

• Ross e Mazur

$$\begin{aligned} \int \mathbf{I}_R \left[-b_0^{(1)} S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}^2) \xi_{\langle i} \xi_{j \rangle} \right] S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}^2) \xi_{\langle i} \xi_{j \rangle} d\mathbf{c} \\ = -\frac{4}{3} n^2 d_R^2 \pi^{1/2} e^{-\varepsilon^*} \left(\frac{kT}{m} \right)^{5/2} (4 \varepsilon_d^{*2} + 16 \varepsilon_d^* + 39) b_0^{(1)} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

• Prigogine e Xhrouet

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[-b_0^{(1)} S_{5/2}^{(0)}(C^2) \xi_{\langle i} \xi_{j \rangle} \right] S_{5/2}^{(0)}(C^2) \xi_{\langle i} \xi_{j \rangle} d\mathbf{c} \\ &= 20 n^2 d_R^2 \pi^{1/2} e^{-\varepsilon^*} \left(\frac{kT}{m} \right)^{5/2} b_0^{(1)} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Coeficientes $a_1^{(1)}$ e $a_1^{(2)}$

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_E \left\{ -a_1^{(1)} S_{3/2}^{(1)}(C^2) \xi_i ; -e_2^{(1)} S_{1/2}^{(2)}(C^2) \right\} S_{3/2}^{(1)}(C^2) \xi_i d\mathbf{c} \\ &= -\frac{1}{2} n^2 d^2 (\pi)^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} e_2^{(1)} a_1^{(1)} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

$$\int \mathbf{I}_E \left[-a_1^{(\nu)} S_{3/2}^{(1)}(C^2) \xi_i \right] S_{3/2}^{(1)}(C^2) \xi_i d\mathbf{c} = 16 n^2 d^2 (\pi)^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} a_1^{(\nu)}, \quad \nu = 1, 2. \quad (\text{B.8})$$

• Ross e Mazur

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[-a_1^{(1)} S_{3/2}^{(1)}(C^2) \xi_i \right] S_{3/2}^{(1)}(C^2) \xi_i d\mathbf{c} \\ &= -\frac{1}{4} n^2 d_R^2 e^{-\varepsilon^*} (\pi)^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} (169 + 76 \varepsilon^* + 44 \varepsilon^{*2}) a_1^{(1)} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

• Prigogine e Xhrouet

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[-a_1^{(1)} S_{3/2}^{(1)}(C^2) \xi_i \right] S_{3/2}^{(1)}(C^2) \xi_i d\mathbf{c} \\ &= -\frac{5}{12} n^2 d_R^2 e^{-\varepsilon^*} (\pi)^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} (63 + 20 \varepsilon^* + 20 \varepsilon^{*2}) a_1^{(1)} \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Coeficientes $e_2^{(1)}$ e $e_2^{(2)}$

$$\int \mathbf{I}_E \left\{ -e_2^{(1)} S_{1/2}^{(2)}(C^2) ; -e_2^{(1)} S_{1/2}^{(2)}(C^2) \right\} S_{1/2}^{(2)}(C^2) d\mathbf{c} = -\frac{1}{8} n^2 d^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} (e_2^{(1)})^2 \quad (\text{B.11})$$

$$\int \mathbf{I}_E \left[-e_2^{(\nu)} S_{1/2}^{(2)}(C^2) \right] S_{1/2}^{(2)}(C^2) d\mathbf{c} = 4 n^2 d^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} e_2^{(\nu)}, \quad \nu = 1, 2. \quad (\text{B.12})$$

• Ross e Mazur

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[-e_2^{(1)} S_{1/2}^{(2)}(C^2) \right] S_{1/2}^{(2)}(C^2) d\mathbf{c} \\ &= -\frac{1}{128} n^2 d_R^2 e^{-\varepsilon^*} \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} (16 \varepsilon_d^{*4} - 32 \varepsilon_d^{*3} + 488 \varepsilon_d^{*2} + 744 \varepsilon_d^* + 1457) e_2^{(1)} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

- Prigogine e Xhrouet

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_R \left[-\mathbf{e}_2^{(1)} S_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2) \right] S_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}^2) d\mathbf{c} \\
&= -\frac{1}{384} n^2 d_R^2 e^{-\varepsilon^*} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \left(48 \varepsilon_d^{*4} - 96 \varepsilon_d^{*3} + 1208 \varepsilon_d^{*2} + 1208 \varepsilon_d^* + 2835 \right) \mathbf{e}_2^{(1)} \quad (\text{B.14})
\end{aligned}$$

Apêndice C

Integrais Elásticas e Reativas do Capítulo 6

Os coeficientes das funções $\Phi_\alpha^{(1)}$ e $\Phi_\alpha^{(2)}$ são determinados através das soluções das equações integrais (6.37)–(6.40), ou ainda (6.55)–(6.60). Antes, porém, é necessário selecionar o caso que se deseja analisar: a mistura reversível ou a irreversível, que pode ser investigada através de dois termos reativos distintos para o constituinte B . Abaixo está o resultado final das integrais que aparecem nas equações integrais.

Coeficiente f_1^B

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_E \left[\nu_\alpha \frac{n_B}{n_\alpha} f_1^B S_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) ; \nu_\beta \frac{n_B}{n_\beta} f_1^B S_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\beta^2) \right] S_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) d\mathbf{c}_\alpha \\ & = -4 d_{\alpha\beta}^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} (\nu_\alpha n_\beta - \nu_\beta n_\alpha) n_B f_1^B \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

Coeficiente h_0^α

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_E \left[h_0^\alpha S_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha ; h_0^\beta S_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\beta^2) \xi_i^\beta \right] S_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ & = -8 n_\alpha n_\beta d_{\alpha\beta}^2 \pi^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} (h_0^\alpha - h_0^\beta) \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Coeficientes $b_0^{\alpha(1)}$ e $b_0^{\alpha(2)}$

$$\int \mathbf{I}_E \left\{ b_0^{\alpha(1)} S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha ; \sum_{n=1}^2 e_n^{\beta(1)} S_{1/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\beta^2) \right\} S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha d\mathbf{c}_\alpha$$

$$= \frac{1}{3} n_\alpha n_\beta d_{\alpha\beta}^2 \pi^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{5/2} \left[b_0^{\alpha(1)} \left(24 e_1^{\beta(1)} + 2 e_2^{\beta(1)} \right) + b_0^{\beta(1)} e_2^{\alpha(1)} \right] \quad (C.3)$$

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_E \left[b_0^{(\nu)} S_{5/2}^{(0)} \left(C_\alpha^2 \right) \xi_{\langle i}^\alpha \xi_{j \rangle}^\alpha ; b_0^{\beta(\nu)} S_{5/2}^{(0)} \left(C_\beta^2 \right) \xi_{\langle i}^\beta \xi_{j \rangle}^\beta \right] S_{5/2}^{(0)} \left(C_\alpha^2 \right) \xi_{\langle i}^\alpha \xi_{j \rangle}^\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ &= \frac{32}{3} n_\alpha n_\beta d_{\alpha\beta}^2 \pi^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{5/2} \left(b_0^{\beta(\nu)} - 4 b_0^{\alpha(\nu)} \right), \quad \nu = 1, 2. \end{aligned} \quad (C.4)$$

• Caso Reversível

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[b_0^{A(1)} S_{5/2}^{(0)} \left(C_A^2 \right) \xi_{\langle i}^A \xi_{j \rangle}^A \right] S_{5/2}^{(0)} \left(C_A^2 \right) \xi_{\langle i}^A \xi_{j \rangle}^A d\mathbf{c}_A \\ &= -4 n_A^2 d_R^2 \pi^{1/2} e^{-\epsilon_d^*} \left(\frac{kT}{m} \right)^{5/2} \left[\frac{1}{3} b_0^{A(1)} \left(4 \epsilon_d^{*2} + 16 \epsilon_d^* + 39 \right) - 5 e^{-E^*} \left(\frac{n_B}{n_A} \right)^2 b_0^{B(1)} \right] \end{aligned} \quad (C.5)$$

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[b_0^{B(1)} S_{5/2}^{(0)} \left(C_B^2 \right) \xi_{\langle i}^B \xi_{j \rangle}^B \right] S_{5/2}^{(0)} \left(C_B^2 \right) \xi_{\langle i}^B \xi_{j \rangle}^B d\mathbf{c}_B \\ &= -4 n_B^2 d_R^2 \pi^{1/2} e^{-\epsilon_r^*} \left(\frac{kT}{m} \right)^{5/2} \left[\frac{1}{3} b_0^{B(1)} \left(4 \epsilon_r^{*2} + 16 \epsilon_r^* + 39 \right) - 5 e^{E^*} \left(\frac{n_A}{n_B} \right)^2 b_0^{A(1)} \right] \end{aligned} \quad (C.6)$$

• Caso Irreversível

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[b_0^{A(1)} S_{5/2}^{(0)} \left(C_A^2 \right) \xi_{\langle i}^A \xi_{j \rangle}^A \right] S_{5/2}^{(0)} \left(C_A^2 \right) \xi_{\langle i}^A \xi_{j \rangle}^A d\mathbf{c}_A \\ &= -\frac{4}{3} n_A^2 d_R^2 \pi^{1/2} e^{-\epsilon_d^*} \left(\frac{kT}{m} \right)^{5/2} \left(4 \epsilon_d^{*2} + 16 \epsilon_d^* + 39 \right) b_0^{A(1)} \end{aligned} \quad (C.7)$$

• Caso Irreversível - Termo Reativo Napier e Shizgal

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[b_0^{B(1)} S_{5/2}^{(0)} \left(C_B^2 \right) \xi_{\langle i}^B \xi_{j \rangle}^B \right] S_{5/2}^{(0)} \left(C_B^2 \right) \xi_{\langle i}^B \xi_{j \rangle}^B d\mathbf{c}_B \\ &= 52 n_A^2 d_R^2 \pi^{1/2} e^{-\epsilon_d^*} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} b_0^{B(1)} \end{aligned} \quad (C.8)$$

• Caso Irreversível - Termo Alternativo

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[b_0^{B(1)} S_{5/2}^{(0)} \left(C_B^2 \right) \xi_{\langle i}^B \xi_{j \rangle}^B \right] S_{5/2}^{(0)} \left(C_B^2 \right) \xi_{\langle i}^B \xi_{j \rangle}^B d\mathbf{c}_B \\ &= -40 n_A^2 d_R^2 \pi^{1/2} e^{-\epsilon_d^*} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} b_0^{B(1)} \end{aligned} \quad (C.9)$$

Coeficientes $a_n^{\alpha(1)}$, $a_n^{\alpha(2)}$, $d_n^{\alpha(1)}$ e $d_n^{\alpha(2)}$ ¹

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_E \left\{ \sum_{n=0}^1 a_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha ; \sum_{n=1}^2 e_n^{\beta(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\beta^2) \right\} \mathcal{S}_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\
&= -\frac{1}{16} n_\alpha n_\beta d_{\alpha\beta}^2 \pi^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} \left[4 \left(8 e_1^{\alpha(1)} + e_2^{\alpha(1)} \right) a_0^{\beta(1)} - 4 \left(8 e_1^{\beta(1)} + e_2^{\beta(1)} \right) a_0^{\alpha(1)} \right. \\
&\quad \left. + \left(8 e_1^{\alpha(1)} + 3 e_2^{\alpha(1)} \right) a_1^{\beta(1)} - \left(8 e_1^{\beta(1)} + 3 e_2^{\beta(1)} \right) a_1^{\alpha(1)} \right] \quad (C.10)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_E \left\{ \sum_{n=0}^1 a_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha ; \sum_{n=1}^2 e_n^{\beta(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\beta^2) \right\} \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\
&= -\frac{1}{64} n_\alpha n_\beta d_{\alpha\beta}^2 \pi^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} \left[- \left(3 e_2^{\beta(1)} + 152 e_1^{\beta(1)} \right) a_1^{\alpha(1)} + \left(35 e_2^{\alpha(1)} + 152 e_1^{\alpha(1)} \right) a_1^{\beta(1)} \right. \\
&\quad \left. - 4 \left(104 e_1^{\beta(1)} - 5 e_2^{\beta(1)} \right) a_0^{\alpha(1)} - 4 \left(152 e_1^{\alpha(1)} - 59 e_2^{\alpha(1)} \right) a_0^{\beta(1)} \right] \quad (C.11)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_E \left[\sum_{n=0}^1 a_n^{\alpha(\nu)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha ; \sum_{n=0}^1 a_n^{\beta(\nu)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\beta^2) \xi_i^\beta \right] \mathcal{S}_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\
&= -2 n_\alpha n_\beta d_{\alpha\beta}^2 \pi^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} \left[a_1^{\beta(\nu)} - a_1^{\alpha(\nu)} - 4 a_0^{\beta(\nu)} + 4 a_0^{\alpha(\nu)} \right], \quad \nu = 1, 2. \quad (C.12)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_E \left[\sum_{n=0}^1 a_n^{\alpha(\nu)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha ; \sum_{n=0}^1 a_n^{\beta(\nu)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_\beta^2) \xi_i^\beta \right] \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) \xi_i^\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\
&= \frac{1}{2} n_\alpha n_\beta d_{\alpha\beta}^2 \pi^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} \left[4 a_0^{\alpha(\nu)} - 4 a_0^{\beta(\nu)} - 59 a_1^{\alpha(\nu)} + 27 a_1^{\beta(\nu)} \right], \quad \nu = 1, 2. \quad (C.13)
\end{aligned}$$

• Caso Reversível

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 a_n^{A(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_i^A \right] \mathcal{S}_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_i^A d\mathbf{c}_A \\
&= -n_A^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_d^*} \pi^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} \left\{ 12 a_0^{A(1)} - 5 a_1^{A(1)} (1 + 2 \varepsilon_d^*) \right. \\
&\quad \left. - e^{-E^*} \left(\frac{n_B}{n_A} \right)^2 \left[12 a_0^{B(1)} - 5 a_1^{B(1)} (1 + 2 \varepsilon_r^*) \right] \right\} \quad (C.14)
\end{aligned}$$

¹Após pequenas modificações é possível utilizar os mesmos resultados das integrais em a_n^α a fim de determinar os coeficientes d_n^α , uma vez que as integrais para os dois coeficientes são similares.

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 \mathbf{a}_n^{B(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_i^B \right] \mathcal{S}_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_i^B d\mathbf{c}_B \\
&= -n_B^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_r^*} \pi^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} \left\{ 12 \mathbf{a}_0^{B(1)} - 5 \mathbf{a}_1^{B(1)} (1 + 2 \varepsilon_r^*) \right. \\
&\quad \left. - e^{E^*} \left(\frac{n_A}{n_B} \right)^2 \left[12 \mathbf{a}_0^{A(1)} - 5 \mathbf{a}_1^{A(1)} (1 + 2 \varepsilon_d^*) \right] \right\} \quad (C.15)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 \mathbf{a}_n^{A(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_i^A \right] \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_i^A d\mathbf{c}_A \\
&= -\frac{1}{4} n_A^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_d^*} \pi^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} \left\{ -20 (1 + 2 \varepsilon_d^*) \mathbf{a}_0^{A(1)} + (169 + 76 \varepsilon_d^* + 44 \varepsilon_d^{*2}) \mathbf{a}_1^{A(1)} \right. \\
&\quad \left. - e^{-E^*} \left(\frac{n_B}{n_A} \right)^2 \left[-20 (1 + 2 \varepsilon_d^*) \mathbf{a}_0^{B(1)} + \frac{5}{3} (10 E^* (1 + 2 \varepsilon_d^*) + 20 \varepsilon_d^{*2} + 20 \varepsilon_d^* + 63) \mathbf{a}_1^{B(1)} \right] \right\} \quad (C.16)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 \mathbf{a}_n^{B(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_i^B \right] \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_i^B d\mathbf{c}_B \\
&= -\frac{1}{4} n_B^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_r^*} \pi^{1/2} \left(\frac{k}{m} \right)^{3/2} \left\{ -20 (1 + 2 \varepsilon_r^*) \mathbf{a}_0^{B(1)} + (169 + 76 \varepsilon_r^* + 44 \varepsilon_r^{*2}) \mathbf{a}_1^{B(1)} \right. \\
&\quad \left. - e^{E^*} \left(\frac{n_A}{n_B} \right)^2 \left[-20 (1 + 2 \varepsilon_r^*) \mathbf{a}_0^{A(1)} + \frac{5}{3} (10 E^* (1 + 2 \varepsilon_d^*) + 20 \varepsilon_d^{*2} + 20 \varepsilon_d^* + 63) \mathbf{a}_1^{A(1)} \right] \right\} \quad (C.17)
\end{aligned}$$

• Caso Irreversible

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 \mathbf{a}_n^{A(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_i^A \right] \mathcal{S}_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_i^A d\mathbf{c}_A \\
&= -n_A^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_d^*} (\pi T)^{1/2} \left(\frac{k}{m} \right)^{3/2} \left\{ 12 \mathbf{a}_0^{A(1)} - 5 \mathbf{a}_1^{A(1)} (1 + 2 \varepsilon_d^*) \right\} \quad (C.18)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 \mathbf{a}_n^{A(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_i^A \right] \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_A^2) \xi_i^A d\mathbf{c}_A \\
&= -\frac{1}{4} n_A^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_d^*} (\pi T)^{1/2} \left(\frac{k}{m} \right)^{3/2} \left\{ -20 (1 + 2 \varepsilon_d^*) \mathbf{a}_0^{A(1)} + (169 + 76 \varepsilon_d^* + 44 \varepsilon_d^{*2}) \mathbf{a}_1^{A(1)} \right\} \quad (C.19)
\end{aligned}$$

• Caso Irreversible - Termo Reativo Napier e Shizgal

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 a_n^{B(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_i^B \right] \mathcal{S}_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_i^B d\mathbf{c}_B \\ &= -n_A^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_d^*} (\pi T)^{1/2} \left(\frac{k}{m} \right)^{3/2} \{12 a_0^{B(1)} - 5 a_1^{B(1)}\} \end{aligned} \quad (C.20)$$

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 a_n^{B(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_i^B \right] \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_i^B d\mathbf{c}_B \\ &= \frac{1}{4} n_A^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_d^*} (\pi T)^{1/2} \left(\frac{k}{m} \right)^{3/2} \{20 a_0^{B(1)} - 169 a_1^{B(1)}\} \end{aligned} \quad (C.21)$$

• Caso Irreversible - Termo Reativo Alternativo

$$\int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 a_n^{B(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_i^B \right] \mathcal{S}_{3/2}^{(0)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_i^B d\mathbf{c}_B = -4 n_A^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_d^*} (\pi T)^{1/2} \left(\frac{k}{m} \right)^{3/2} a_0^{B(1)} \quad (C.22)$$

$$\int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=0}^1 a_n^{B(1)} \mathcal{S}_{3/2}^{(n)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_i^B \right] \mathcal{S}_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) \xi_i^B d\mathbf{c}_B = -10 n_A^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_d^*} (\pi T)^{1/2} \left(\frac{k}{m} \right)^{3/2} a_1^{B(1)} \quad (C.23)$$

Coefficientes $\mathbf{e}_n^{\alpha(1)}$ e $\mathbf{e}_n^{\alpha(2)}$

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_E \left\{ \sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) ; \sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{\beta(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\beta^2) \right\} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) d\mathbf{c}_\alpha \\ &= \frac{1}{8} n_\alpha n_\beta d_{\alpha\beta}^2 \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \left[-\mathbf{e}_1^{\alpha(1)} \mathbf{e}_2^{\beta(1)} + \mathbf{e}_1^{\beta(1)} \mathbf{e}_2^{\alpha(1)} \right] \end{aligned} \quad (C.24)$$

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_E \left\{ \sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{\alpha(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) ; \sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{\beta(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\beta^2) \right\} \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}_\alpha^2) d\mathbf{c}_\alpha \\ &= \frac{1}{32} n_\alpha n_\beta d_{\alpha\beta}^2 \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \left[\left(3 \mathbf{e}_2^{\alpha(1)} + 128 \mathbf{e}_1^{\alpha(1)} \right) \mathbf{e}_1^{\beta(1)} - \left(35 \mathbf{e}_1^{\alpha(1)} + 4 \mathbf{e}_2^{\alpha(1)} \right) \mathbf{e}_2^{\beta(1)} \right] \end{aligned} \quad (C.25)$$

$$\int \mathbf{I}_E \left[\sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{\alpha(\nu)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) ; \sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{\beta(\nu)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\beta^2) \right] \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2) d\mathbf{c}_\alpha$$

$$= -n_\alpha n_\beta d_{\alpha\beta}^2 \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \left[4 \mathbf{e}_1^{\alpha(\nu)} - 4 \mathbf{e}_1^{\beta(\nu)} - \mathbf{e}_2^{\alpha(\nu)} + \mathbf{e}_2^{\beta(\nu)} \right], \quad \nu = 1, 2. \quad (\text{C.26})$$

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_E \left[\sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{\alpha(\nu)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\alpha^2); \sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{\beta(\nu)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_\beta^2) \right] \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}_\alpha^2) d\mathbf{c}_\alpha \\ &= -\frac{1}{4} n_\alpha n_\beta d_{\alpha\beta}^2 \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \left[-4 \mathbf{e}_1^{\alpha(\nu)} + 4 \mathbf{e}_1^{\beta(\nu)} + 31 \mathbf{e}_2^{\alpha(\nu)} - 15 \mathbf{e}_2^{\beta(\nu)} \right], \quad \nu = 1, 2. \quad (\text{C.27}) \end{aligned}$$

• Caso Reversible

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{A(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_A^2) \right] \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_A^2) d\mathbf{c}_A \\ &= -\frac{1}{16} n_A^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_d^*} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \left\{ 8 (15 + 4 \varepsilon_d^* + 4 \varepsilon_d^{*2}) \mathbf{e}_1^{A(1)} - (1 + 2 \varepsilon_d^*) (35 - 4 \varepsilon_d^* + 4 \varepsilon_d^{*2}) \mathbf{e}_2^{A(1)} \right. \\ & \quad \left. + e^{-E^*} \left(\frac{n_B}{n_A} \right)^2 \left[-8 (15 + 4 \varepsilon_d^* + 4 \varepsilon_d^{*2} + 2 E^* (1 + 2 \varepsilon_d^*)) \mathbf{e}_1^{B(1)} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + (8 \varepsilon_d^{*3} - 4 \varepsilon_d^{*2} + 66 \varepsilon_d^* + 35 + 4 E^* (22 E^* \varepsilon_d^* + 17 + E^* + 4 \varepsilon_d^{*2})) \mathbf{e}_2^{B(1)} \right] \right\} \quad (\text{C.28}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{B(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) \right] \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) d\mathbf{c}_B \\ &= -\frac{1}{16} n_B^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_r^*} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \left\{ 8 (15 + 4 \varepsilon_r^* + 4 \varepsilon_r^{*2}) \mathbf{e}_1^{B(1)} - (1 + 2 \varepsilon_r^*) (35 - 4 \varepsilon_r^* + 4 \varepsilon_r^{*2}) \mathbf{e}_2^{B(1)} \right. \\ & \quad \left. + e^{E^*} \left(\frac{n_A}{n_B} \right)^2 \left[-8 (15 + 4 \varepsilon_d^* + 4 \varepsilon_d^{*2} + 2 E^* (1 + 2 \varepsilon_d^*)) \mathbf{e}_1^{A(1)} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + (8 \varepsilon_d^{*3} - 4 \varepsilon_d^{*2} + 66 \varepsilon_d^* + 35 + 2 E^* (4 \varepsilon_d^{*2} - 4 \varepsilon_d^* - 1)) \mathbf{e}_2^{A(1)} \right] \right\} \quad (\text{C.29}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{A(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_A^2) \right] \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}_A^2) d\mathbf{c}_A \\ &= \frac{1}{128} n_A^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_d^*} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \left\{ 8 (1 + 2 \varepsilon_d^*) (35 - 4 \varepsilon_d^* + 4 \varepsilon_d^{*2}) \mathbf{e}_1^{A(1)} \right. \\ & \quad \left. - (16 \varepsilon_d^{*4} - 32 \varepsilon_d^{*3} + 488 \varepsilon_d^{*2} + 744 \varepsilon_d^* + 1457) \mathbf{e}_2^{A(1)} \right. \\ & \quad \left. - e^{-E^*} \left(\frac{n_B}{n_A} \right)^2 \left[8 (-2 E^* + 8 \varepsilon_d^{*3} + 8 E^* \varepsilon_d^{*2} - 4 \varepsilon_d^{*2} - 8 E^* \varepsilon_d^* + 66 \varepsilon_d^* + 35) \mathbf{e}_1^{B(1)} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \frac{1}{3} (2835 + 1208 \varepsilon_d^{*2} + 1208 \varepsilon_d^* + 1208 E^* \varepsilon_d^* + 48 \varepsilon_d^{*4} - 144 E^* \varepsilon_d^{*2} \right. \right. \end{aligned}$$

$$+48 E^{*2} \varepsilon_d^{*2} - 48 E^{*2} \varepsilon_d^* - 12 E^{*2} + 604 E^* + 96 E^* \varepsilon_d^{*3} - 96 \varepsilon_d^{*3}) \mathbf{e}_2^{B(1)} \Big] \Big\} \quad (\text{C.30})$$

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{B(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) \right] \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}_B^2) d\mathbf{c}_B \\ &= \frac{1}{128} n_B^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_r^*} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \left\{ 8(1 + 2\varepsilon_r^*) (35 - 4\varepsilon_r^* + 4\varepsilon_r^{*2}) \mathbf{e}_1^{B(1)} \right. \\ & \quad \left. - (16\varepsilon_r^{*4} - 32\varepsilon_r^{*3} + 488\varepsilon_r^{*2} + 744\varepsilon_r^* + 1457) \mathbf{e}_2^{B(1)} \right. \\ & \quad \left. - e^{E^*} \left(\frac{n_A}{n_B} \right)^2 \left[8(68 E^* + 8\varepsilon_d^{*3} + 4 E^{*2} + 8 E^{*2} \varepsilon_d^* + 16 E^* \varepsilon_d^{*2} - 4\varepsilon_d^{*2} + 66\varepsilon_d^* + 35) \mathbf{e}_1^{A(1)} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \frac{1}{3} (2835 + 1208\varepsilon_d^{*2} + 1208\varepsilon_d^* + 1208 E^* \varepsilon_d^* + 48\varepsilon_d^{*4} - 48 E^* \varepsilon_d^{*2} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + 48 E^{*2} \varepsilon_d^{*2} - 48 E^{*2} \varepsilon_d^* - 12 E^{*2} + 604 E^* + 32 E^* \varepsilon_d^{*3} - 96 \varepsilon_d^{*3}) \mathbf{e}_2^{A(1)} \right] \right\} \quad (\text{C.31}) \end{aligned}$$

• Caso Irreversível

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{A(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_A^2) \right] \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_A^2) d\mathbf{c}_A \\ &= -\frac{1}{16} n_A^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_d^*} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \left\{ 8(15 + 4\varepsilon_d^* + 4\varepsilon_d^{*2}) \mathbf{e}_1^{A(1)} - (1 + 2\varepsilon_d^*) (35 - 4\varepsilon_d^* + 4\varepsilon_d^{*2}) \mathbf{e}_2^{A(1)} \right\} \quad (\text{C.32}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{A(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_A^2) \right] \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}_A^2) d\mathbf{c}_A \\ &= \frac{1}{128} n_A^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_d^*} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \left\{ 8(1 + 2\varepsilon_d^*) (35 - 4\varepsilon_d^* + 4\varepsilon_d^{*2}) \mathbf{e}_1^{A(1)} \right. \\ & \quad \left. - (16\varepsilon_d^{*4} - 32\varepsilon_d^{*3} + 488\varepsilon_d^{*2} + 744\varepsilon_d^* + 1457) \mathbf{e}_2^{A(1)} \right\} \quad (\text{C.33}) \end{aligned}$$

• Caso Irreversível - Termo Reativo Napier e Shizgal

$$\int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{B(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) \right] \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) d\mathbf{c}_B = -\frac{5}{16} n_A^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_d^*} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \left\{ 24\mathbf{e}_1^{B(1)} - 7\mathbf{e}_2^{B(1)} \right\} \quad (\text{C.34})$$

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=1}^2 \mathbf{e}_n^{B(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) \right] \mathcal{S}_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}_B^2) d\mathbf{c}_B \\ &= \frac{1}{128} n_A^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_d^*} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \left\{ 280\mathbf{e}_1^{B(1)} - 1457\mathbf{e}_2^{B(1)} \right\} \quad (\text{C.35}) \end{aligned}$$

• Caso Irreversível - Termo Reativo Alternativo

$$\int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=1}^2 e_n^{B(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) \right] S_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) d\mathbf{c}_B = -6 n_A^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_d^*} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \mathbf{e}_1^{B(1)} \quad (\text{C.36})$$

$$\int \mathbf{I}_R \left[\sum_{n=1}^2 e_n^{B(1)} \mathcal{S}_{1/2}^{(1)}(\mathcal{C}_B^2) \right] S_{1/2}^{(2)}(\mathcal{C}_B^2) d\mathbf{c}_B = -\frac{15}{2} n_A^2 d_R^2 e^{-\varepsilon_d^*} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \mathbf{e}_2^{B(1)} \quad (\text{C.37})$$

Bibliografia

- [1] S. Chapman and T. G. Cowling, *The mathematical theory of nonuniform gases*, Cambridge University Press, Cambridge, (1970).
- [2] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis and R. B. Bird, *Molecular Theory of Liquids and Gases*, Wiley and Sons, New York (1964).
- [3] M. N. Kogan, *Rarefied Gas Dynamics*, Plenum Press, New York, (1969).
- [4] I. Prigogine and E. Xhrouet, *On the perturbation of Maxwell distribution function by chemical reactions in gases*, Physica **15** 913 (1949).
- [5] A. S. Cukrowski, J. Popielawski, L. Qin and S. Dahler, *A simplified theoretical analysis of nonequilibrium effects in bimolecular gas phase reactions*, J.Chem. Phys. **97** 12 (1992).
- [6] A. S. Cukrowski, S. Fritzsche and J. Popielawski, *Nonequilibrium effects in a bimolecular chemical reaction in a dilute gas*, Acta Physica Polonica **84** 369 (1993).
- [7] J. Gorecki and I. Hanazaki, *A simple phenomenological model for nonequilibrium interaction between two reactions in a Lorentz gas*, Chemical Physics **181** 39 (1994).
- [8] A. S. Cukrowski, J. Popielawski, R. Schmidt and W. Stiller, *Nonequilibrium contributions to the rate of chemical reaction in the Lorentz gas: A comparison of perturbation and numerical solutions of the Boltzmann equation*, J.Chem. Phys. **89** 1 (1988).
- [9] B. Nowakowski, *Nonequilibrium molecular velocity distribution in binary reactive gaseous mixture*, Reaction rate and diffusion coefficient of reactive Lorentz gas, J. Chem. Phys. **109** 3443 (1998).
- [10] H. A. Kramers, *Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions*, Physica **7** 284 (1940)
- [11] I. Prigogine and M. Mahieu, *Sur la perturbation de la distribution de Maxwell par des réactions chimiques en phase gazeuse*, Physica **16** 51 (1950).
- [12] K. Takayanagi, *On the Theory of Chemically Reacting Gas*, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) **6** 486 (1951).

- [13] B. Nowakowski, *Reaction rate and diffusion coefficient of reactive Lorentz gas*, Physica A **255** 93 (1998).
- [14] R. D. Present, *Note on the simple collision theory of bimolecular reactions*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. **41** 415 (1955).
- [15] H. G. Reik, *Die Thermodynamik irreversibler Prozesse als Näherung der Enskog'schen Gastheorie. II. Mehrkomponentensysteme*, Zeitschrift für Physik **148** 333 (1957).
- [16] J. Ross and P. Mazur, *Some deductions from a formal statistical mechanical theory of chemical kinetics*, J. Chem. Phys. **35** 19 (1960).
- [17] K. G. Denbigh, *The Principles of Chemical Equilibrium*, 2nd. Edition, Cambridge, Cambridge Press (1957).
- [18] C. W. Pyun and J. Ross, *Composition dependence of nonequilibrium effects in gas-phase reactions* J. Chem. Phys. **40** 2572 (1964).
- [19] B. Shizgal, "Non-Equilibrium Effects in Gas Phase Reactions", Tese, Columbia University, (1968).
- [20] B. Shizgal and M. Karplus, *Nonequilibrium Contributions to the rate of reactions. I Perturbation of the velocity distribution function*, J. Chem. Phys. **52** 4262 (1970).
- [21] B. Shizgal and M. Karplus, *Nonequilibrium Contributions to the rate of reactions. II Isolated multicomponent systems*, J. Chem. Phys. **54** 4345 (1971).
- [22] B. Shizgal and M. Karplus, *Nonequilibrium Contributions to the rate of reactions. II Isothermal multicomponent systems*, J. Chem. Phys. **54** 4357 (1971).
- [23] D. G. Napier, "Far-From-Equilibrium Gas Kinetic Theory; Reactive Systems and Sound Propagation", Tese, University of British Columbia (1997).
- [24] D. G. Napier and B. Shizgal, *Nonequilibrium effects in model reactive systems: the role of species temperatures*, Physical Review E **52** 3797 (1995).
- [25] B. Shizgal and D. G. Napier, *Nonequilibrium effects in a reactive systems; the effect of reaction products and the validity of the Chapman-Enskog method*, Physica A **223** 50 (1996).
- [26] B. C. Eu and K. W. Li, *Kinetic theory of reacting systems*, Physica A **88** 135 (1977).
- [27] N. Xystris and J. S. Dahler, *A reactive collision model for use in kinetic theory*, J. Chem. Phys. **68** 345 (1978).
- [28] N. Xystris and J. S. Dahler, *Mass and momentum transport in dilute reacting gases*, J. Chem. Phys. **68** 354 (1978).
- [29] N. Xystris and J. S. Dahler, *Kinetic theory of simple reacting spheres*, J. Chem. Phys. **68** 387 (1978).

- [30] N. Xystris and J. S. Dahler, *Enskog theory for reacting gases*, J. Chem. Phys. **68** 374 (1978).
- [31] H. Grad, *On The Kinetic Theory of Rarefied Gases*, Commun. Pure Appl. Math. **2** 331 (1949).
- [32] J. Popielawski, *On the theory of interaction between chemical reaction and viscous flow in dilute gases*, J. Chem. Phys. **83** 2 (1985).
- [33] A. S. Cukrowski, J. Popielawski, *The effect of chemical reaction on viscosity in dense gases*, Acta Physica Polonica **A70** 321 (1986).
- [34] A. S. Cukrowski, J. Popielawski, *The effect of viscous flow and thermal flux on the rate of chemical reaction in dilute gases*, Chemical Physics **109** 215 (1986).
- [35] W. Nernst, *Chemisches Gleichgewicht und Temperaturgefälle*, Festschrift-Ludwig Boltzmann, Ann. Phys. **904** (1904).
- [36] E. U. Franck, *Zur Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit einiger Gase*, Zeitschrift für Elektrochemie, **55** 637 (1951).
- [37] E. U. Franck und E. Wicke, *Über die Wärmeleitfähigkeit und die Dissoziation des Fluors*, Zeitschrift für Elektrochemie, **55** 643 (1951).
- [38] E. U. Franck, *Zur Wärmeleitung in Gemischen chemisch reagierender Gase*, Zeitschrift physik. Chem. **201** 16 (1952).
- [39] J. Meixner, *Zur Theorie der Wärmeleitfähigkeit reagierender fluider Mischungen*, Z. Naturforschg. **7a** 553 (1952).
- [40] R. Haase, *Zur Thermodynamik der irreversiblen Prozesse III*, Z. Naturforschg. **8a** 729 (1953).
- [41] E. U. Franck and W. Spalthoff, *Das abnorme Wärmeleitvermögen gasförmigen Fluorwasserstoffs*, Naturwissenschaften **22** 580 (1953).
- [42] E. U. Franck and W. Spalthoff, *Über die Relaxationseinflüsse auf den Wärmetransport in dissoziierendem Brom und Fluor*, Zeitschrift für Elektrochemie **58** 375 (1954).
- [43] J. N. Butler and R. S. Brokaw, *Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium*, J. Chem. Phys. **26** 1636 (1957).
- [44] R. S. Brokaw, *Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium. II*, J. Chem. Phys. **32** 1005 (1960).
- [45] R. S. Brokaw, *Thermal conductivity and chemical kinetics*, J. Chem. Phys. **35** 1569 (1961).
- [46] V. M. Zhdanov and P. P. Skachkov, *Transport Equations for Chemical Reactions in an Inhomogeneous gas Phase*, Fluid Dyn. **7** 473 (1973).

- [47] V. M. Zhdanov and P. P. Skachkov, *Transfer Equations in Chemically Reacting Inhomogeneous Gases*, Fluid Dyn. **9** 603 (1974).
- [48] V. M. Zhdanov and P. P. Skachkov, *Theory of nonequilibrium phenomena in chemically reacting gas mixture*, Sov. Phys. Dokl. **18** 449 (1974).
- [49] V. M. Zhdanov and P. P. Skachkov, *Transfer equations in chemically reacting inhomogeneous gases*, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Mekh. Zhihdk. Gaza **4** 125 (1974).
- [50] B. V. Alexeev, A. Chikhaoui and I. T. Grushin, *Application of the generalized Chapman-Enskog method to the transport-coefficient calculation in a reacting gas mixture*, Phys. Review E **49** 2809 (1994).
- [51] B. V. Alexeev, *The generalized Boltzmann-Equation*, Physica A **216** 459 (1995).
- [52] W. Th. Hermens, *Relativistic kinetic theory of chemical reactions and other transport phenomena. I. General discussions*, Physics, 376–397, (1970).
- [53] W. Th. Hermens, *Relativistic kinetic theory of chemical reactions and other transport phenomena. II. Normally Reactive Mixture*, Physics, 461–477, (1970).
- [54] W. Th. Hermens, *Relativistic kinetic theory of chemical reactions and other transport phenomena. III. Highly Reactive Mixture*, Physics, 478–481, (1970).
- [55] W. Th. Hermens, W. A. van Leeuwen, CH. G. van Weert and S. R. de Groot, *On relativistic kinetic gas theory. VII. Reciprocal relations for a reactive mixture*, Physica **60** 472 (1972).
- [56] G. M. Kremer and I. Müller, *Thermal Conductivity and Dynamic Pressure in Extended Thermodynamics of Chemically Reacting Mixture of Gases*, Ann. Inst. Henri Poincaré, **69** 309 (1998).
- [57] G. M. Kremer and I. Müller, *On the effect of a chemical reaction on heat conduction and dynamic pressure*, Acta Mech. **132** 37 (1999).
- [58] A. S. Cukrowski, S. Fritzsche and J. Popielawski, *Theory of translational energy relaxation in binary mixtures of dilute gases with chemical reactions*, Acta Physica Polonica **82** 1005 (1992).
- [59] C. A. Kennedy, *Bibliography of the kinetic theory for reacting gases*. Sandia National Laboratories, Combustion Research Facility, Livermore – California (1996).
- [60] D. G. Napier and B. Shizgal, *The role of species temperatures in nonequilibrium reactive effects in mixtures*, in: J. Gorecki et al (Eds.), Proceedings of the 3rd. Int. Symp. “Far from Equilibrium Dynamics of Chemical Systems”, World Scientific, Singapore (1994).
- [61] J. Popielawski, *The theory of nonequilibrium effects in chemical kinetics* in: J. Popielawski (Ed.), Proceedings of the Int. Symp. “Dynamics of Systems with Chemical Reactions”, World Scientific, Singapore (1989).

- [62] A. S. Cukrowski, *The role of the products and a reverse reaction in analysis of none-equilibrium effects in a bimolecular chemical reaction in a dilute gas*, Physica A **275** 134 (2000).
- [63] K. Kabin and B. D. Shizgal, *Velocity distributions of energetic atoms in planetary exospheres from dissociative recombination*, J. Geophysical Research, **107** E7 (2002).
- [64] D. Kondepudi and I. Prigogine, *Modern Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Chichester, (1998).
- [65] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5th. Edition, Oxford, Oxford University Press (1997).
- [66] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, Dover, New York, (1984).
- [67] R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, London (1949).
- [68] J. C. Light, J. Ross and K. E. Shuler, *Rate Coefficients, Reaction Cross Sections and Microscopic Reversibility*, in *Kinetic Processes in Gases and Plasmas*, Ed. by A. R. Hochstim, Academic Press, (1969), pp 281–321.
- [69] S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, New York, Mc-Graw-Hill, (1941).
- [70] H. C. Andersen, *Derivation of Hydrodynamic Equations from the Boltzmann Equation*, in *Kinetic Processes in Gases and Plasmas*, Ed. by A. R. Hochstim, Academic Press, (1969), pp 25–55.
- [71] B. Shizgal and J. M. Fitzpatrick, *On the statistical mechanical interpretation of the translational energy dependence of rate processes*, Can. J. Phys. **57** 486 (1979).
- [72] G. Kügerl, *Solution of the Boltzmann equation for a reacting gas mixtures*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **342** 413 (1993).
- [73] M. J. Lindenfeld, *Matrix elements of the Boltzmann collision operator for gas mixtures*, J. Chem. Phys. **73** 5817 (1980).
- [74] M. N. Kogan, *Molecular gas dynamics*, Ann. Rev. Fluid Mech. **5** 383 (1973).
- [75] G. M. Alves and G. M. Kremer, *Effect of chemical reactions on the transport coefficients of binary mixtures*, J. Chem. Phys. **117** 2205 (2002).
- [76] W. Marques Jr., G. M. Alves and G. M. Kremer, *Light scattering and sound Propagation in a chemically reacting binary gas mixture*, Physica A, *in press*, (2003).
- [77] R. Haase, *Thermodynamik der Irreversiblen Prozesse*, Steinkopf, Darmstadt (1963).

-
- [78] A. G. Bezerra Jr., S. Reinecke and G. M. Kremer, *A Combined Chapman-Enskog and Grad Method. I Monatomic Gases and Mixtures*, Continuum Mech. Thermodyn. **6** 149 (1994).
- [79] J. M. Fitzpatrick and E. A. Desloge, *Nonequilibrium gas reaction kinetics: The non-vanishing effect of vanishing products*, J. Chem. Phys. **59** 5227 (1973).