

Universidade Federal do Paraná
Programa de Pós-graduação em Física
Dissertação de Mestrado

Victor Juan Benites

Cálculo de coeficientes de transporte com base no
potencial *ab initio*

Curitiba - PR
2015

Universidade Federal do Paraná
Programa de Pós-graduação em Física
Dissertação de Mestrado

Victor Juan Benites

Cálculo de coeficientes de transporte com base no
potencial *ab initio*

Dissertação apresentada ao Curso de
Pós-Graduação em Física do Setor de
Ciências Exatas da Universidade Fede-
ral do Paraná, como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre em
Física. **Orientador:** Felix Sharipov.

Curitiba - PR
2015

B467c

Benites, Victor Juan

Cálculo de coeficientes de transporte com base no potencial ab initio/
Victor Juan Benites. – Curitiba, 2015.

66 f. : il. color. ; 30 cm.

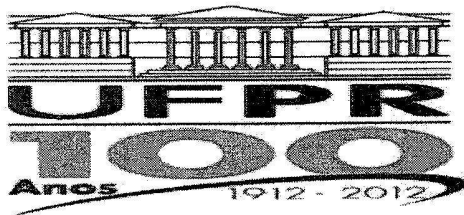
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-graduação em Física, 2015.

Orientador: Felix Sharipov .

Bibliografia: p. 63-66.

1. Teoria cinética dos gases. 2. Cinética química. 3. Mecânica estatística.
4. Gases nobres. I. Universidade Federal do Paraná. II.Sharipov, Felix. III.
Título.

CDD: 533.7



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno **VICTOR JUAN BENITES**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: *“Cálculo de coeficientes de transporte com base no potencial ab initio”*.

Curitiba, 13 de fevereiro de 2015.

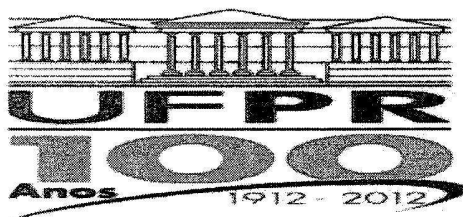
Banca Examinadora

Prof. Dr. Felix Sharipov
(UFPR)

Prof. Dr. Wilson Marques Junior
(UFPR)

Prof. Dr. Viktor Dodonov
(UnB)

Assinatura



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418

E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cálculo de coeficientes de transporte com base no potencial ab initio.

ALUNO

VICTOR JUAN BENITES

Em sessão pública iniciada às quatorze horas do dia 13 de fevereiro de 2015, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu aprovar o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora

Assinatura

Conceito

**Prof. Dr. Felix Sharipov
(UFPR)**

Handwritten signature of Prof. Dr. Felix Sharipov over a horizontal line.

A

**Prof. Dr. Wilson Marques Junior
(UFPR)**

Handwritten signature of Prof. Dr. Wilson Marques Junior over a horizontal line.

A

**Prof. Dr. Viktor Dodonov
(UnB)**

Handwritten signature of Prof. Dr. Viktor Dodonov over a horizontal line.

A

Resumo

Os cálculos dos coeficientes de transporte para uma mistura de gases nobres foram realizados através do método de Chapman-Enskog. Este método permite uma expansão da função distribuição do gás, facilitando a resolução da equação cinética de Boltzmann, mantendo ainda uma precisão alta nos resultados. Para as colisões intermoleculares, foi utilizado o potencial *ab initio*, cujo qual é obtido através de princípios básicos da física, tais como Lei de Coulomb e Equação de Schrödinger, tendo a vantagem de não precisar de dados experimentais para sua resolução. Neste trabalho foram calculados os coeficientes de viscosidade, condutividade térmica, difusão e termodifusão para a mistura Hélio-Argônio, em um grande intervalo de temperatura e para vários valores de fração molar. Foram utilizados os potenciais *ab initio* mais precisos conhecidos até o momento, obtendo assim uma incerteza de 0,6%, sendo a maior parte deste devido à própria incerteza do potencial e o fato de não serem considerados os efeitos quânticos das interações intermoleculares. Em comparação a outros autores que fizeram o cálculo para o caso de gases simples, obtemos os resultados com precisão muito alta, permanecendo dentro da incerteza de tais autores, validando assim o método utilizado.

Palavras-Chave: Coeficientes de transporte, Ab initio, Hélio-Argônio.

Abstract

Calculations of the transport coefficients for a mixture of noble gases were carried out applying the Chapman-Enskog method. This method allows us to expand the distribution function of the gas, making easier the resolution of the kinetic Boltzmann equation, maintaining a high precision of the results. An *ab initio* potential was used for the intermolecular collisions, which is obtained from the main principles, such as Coulomb's law and the Schrödinger's equation, without a necessity of experimental data to resolve it. In this work, the viscosity, thermal conductivity, diffusion and thermal diffusion coefficients for the Helium-Argon mixture were calculated, in a wide interval of temperature and for various values of the molar fraction. The most accurate *ab initio* potentials known were used, having an uncertainty of 0.6% for the coefficients, being a most part of this value due the uncertainty of the *ab initio* potential and because of the fact that the quantum effects of the intermolecular collisions have been not considered. In comparison with other authors that made the calculations for the case of simple gases, our results had a high precision, within the uncertainty of these authors, so that the method used by us has been validated.

Key-words: Transport Coefficients, Ab initio, Helium-Argon.

Agradecimentos

Agradeço a CAPES pela bolsa de pesquisa.

Ao CNPq e à Agência Aeroespacial Brasileira pelo suporte financeiro ao grupo de pesquisas.

Ao LCPAD por disponibilizar suas máquinas para uso.

Ao professor Dr. Felix Sharipov pela orientação.

À todos que de alguma forma estiveram envolvidos com este trabalho.

Sumário

	Resumo	vi
	Abstract	vii
	Lista de ilustrações	xi
	Lista de tabelas	xii
1	INTRODUÇÃO	1
2	CONCEITOS BÁSICOS	3
2.1	Função distribuição	3
2.2	Equação de Boltzmann	5
2.3	Potenciais intermoleculares	6
2.4	Definições dos coeficientes de transporte	7
2.4.1	Viscosidade	7
2.4.2	Condutividade Térmica, Difusão e Termodifusão	7
2.4.3	Números de Prandtl e Schmidt	8
2.4.4	Observações gerais	9
3	LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	10
3.1	Potenciais <i>ab initio</i>	10
3.1.1	Dímero de Hélio	10
3.1.2	Dímero de Argônio	11
3.1.3	Dímero Hélio-Argônio	12
3.2	Coeficientes de transporte	12
3.2.1	Viscosidade	13
3.2.1.1	Experimentais	13
3.2.1.2	Teóricos e Semiempíricos	14
3.2.2	Condutividade Térmica, Difusão e Termodifusão	17
3.2.2.1	Experimentais	17
3.2.2.2	Teóricos e Semiempíricos	17
4	METODOLOGIA	20
4.1	Método de Chapman-Enskog	20
4.2	Viscosidade	24
4.3	Condutividade Térmica, Difusão e Termodifusão	26

4.4	Integrais colchete	29
4.5	Informações relativas aos cálculos	33
5	RESULTADOS	35
5.1	Dados numéricos	35
5.2	Análise de erros	42
5.3	Comparações	46
5.3.1	Dados Teóricos e Semiempíricos	46
5.3.2	Dados Experimentais	49
5.3.3	Viscosidade	49
5.3.4	Condutividade Térmica	53
5.3.5	Difusão e Termodifusão	56
5.4	Números de Prandtl e Schmidt	57
6	CONCLUSÃO	61
7	TRABALHOS FUTUROS	62
	Referências	63

Lista de ilustrações

Figura 1 – Esquema de colisão clássica entre duas partículas	5
Figura 2 – Divergência entre os potenciais de Bich [4] e Cybulski [7] para Hélio $\Delta U = U_{Bic} - U_{Cyb}$	45
Figura 3 – Divergência entre os potenciais de Vogel [6] e Cybulski [7] para Argônio $\Delta U = U_{Vog} - U_{Cyb}$	45
Figura 4 – Divergência entre nossos valores para viscosidade com relação a Song, Kestin e Vogel utilizando $x_1 = 10^{-10}$ ($\Delta\mu = \mu - \mu_{Outros}$)	50
Figura 5 – Divergência entre os valores obtidos para viscosidade com relação a Song e Kestin utilizando $x_1 = 0,25$ ($\Delta\mu = \mu - \mu_{Outros}$)	51
Figura 6 – Divergência entre os valores obtidos para viscosidade com relação a Song e Kestin utilizando $x_1 = 0,5$ ($\Delta\mu = \mu - \mu_{Outros}$)	51
Figura 7 – Divergência entre os valores obtidos para viscosidade com relação a Song e Kestin utilizando $x_1 = 0,75$ ($\Delta\mu = \mu - \mu_{Outros}$)	52
Figura 8 – Divergência entre os valores obtidos para viscosidade com relação a Song, Kestin e Bich utilizando $x_1 = 1 - 10^{-10}$ ($\Delta\mu = \mu - \mu_{Outros}$)	52
Figura 9 – Divergência entre os valores obtidos para Condutividade Térmica com relação a Song, Kestin e Vogel utilizando $x_1 = 10^{-10}$ ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{Outros}$)	53
Figura 10 – Divergência entre os valores obtidos para Condutividade Térmica com relação a Song e Kestin utilizando $x_1 = 0,25$ ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{Outros}$)	54
Figura 11 – Divergência entre os valores obtidos para Condutividade Térmica com relação a Song e Kestin utilizando $x_1 = 0,5$ ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{Outros}$)	54
Figura 12 – Divergência entre os valores obtidos para Condutividade Térmica com relação a Song e Kestin utilizando $x_1 = 0,75$ ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{Outros}$)	55
Figura 13 – Divergência entre os valores obtidos para Condutividade Térmica com relação a Song, Kestin e Bich utilizando $x_1 = 1 - 10^{-10}$ ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{Outros}$)	55
Figura 14 – Divergência entre os valores obtidos para Difusão com relação a Song e Kestin ($\Delta D_{12} = D_{12} - D_{12_{Outros}}$)	56
Figura 15 – Divergência entre os valores obtidos para o fator de Termodifusão com relação a Song e Kestin ($\Delta\alpha_T = \alpha_T - \alpha_{T_{Outros}}$)	56
Figura 16 – Número de Prandtl em termos da temperatura	57
Figura 17 – Número de Schmidt em termos da temperatura	58
Figura 18 – Número de Prandtl em termos de x_1	59
Figura 19 – Número de Schmidt em termos de x_1	59
Figura 20 – Número de Schmidt para o caso de gás único considerando autodifusão	60

Lista de tabelas

Tabela 1 – Parâmetros do potencial dados por [3] e [4], onde a_0 é o raio de Born. .	11
Tabela 2 – Parâmetros do potencial dados por [5] e [6].	12
Tabela 3 – Parâmetros do potencial dados por Cybulski [7] onde E_h é a energia de Hartree	13
Tabela 4 – Valores da viscosidade para Hélio em $\mu Pa \cdot s$	14
Tabela 5 – Valores da viscosidade para Argônio em $\mu Pa \cdot s$	14
Tabela 6 – Valores da viscosidade para Hélio em $\mu Pa \cdot s$	16
Tabela 7 – Valores da viscosidade para Argônio em $\mu Pa \cdot s$	16
Tabela 8 – Valores da viscosidade para $x_1 = 0,5$ em $\mu Pa \cdot s$	16
Tabela 9 – Valores da Condutividade Térmica para Hélio em $mW/m \cdot K$	18
Tabela 10 – Valores da Condutividade Térmica para Argônio em $mW/m \cdot K$	18
Tabela 11 – Valores da Condutividade Térmica para $x_1 = 0,5$ em $mW/m \cdot K$	19
Tabela 12 – Valores da Difusão para $x_1 = 0,5$ em $10^{-4}m^2s$	19
Tabela 13 – Valores do fator de Termodifusão para $x_1 = 0,5$	19
Tabela 14 – Coeficientes para Hélio-Argônio com $x_1 = 10^{-10}$	36
Tabela 15 – Coeficientes para Hélio-Argônio com $x_1 = 0,25$	37
Tabela 16 – Coeficientes para Hélio-Argônio com $x_1 = 0,5$	38
Tabela 17 – Coeficientes para Hélio-Argônio com $x_1 = 0,75$	39
Tabela 18 – Coeficientes para Hélio-Argônio com $x_1 = 1 - 10^{-10}$	40
Tabela 19 – Valores da autodifusão para Hélio (potencial [4]) e Argônio (potencial [6]).	41
Tabela 20 – Divergência nos valores calculados para Hélio utilizando o potencial de Cybulski [7] com relação aos valores obtidos utilizando o potencial de Bich [4].	43
Tabela 21 – Divergência nos valores calculados para Argônio utilizando o potencial de Cybulski [7] com relação aos valores obtidos utilizando o potencial de Vogel [6].	44
Tabela 22 – Divergências dos valores obtidos para viscosidade ($\mu Pa \cdot s$) com relação a outros autores para $T = 300 K$ ($\Delta\mu = \mu - \mu_{Outros}$)	46
Tabela 23 – Divergências dos valores obtidos para condutividade térmica ($mW/m \cdot K$) com relação a outros autores para $T = 300 K$ ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{Outros}$)	46
Tabela 24 – Divergências dos valores obtidos para o fator de termodifusão com relação a outros autores para $T = 300 K$ ($\Delta\alpha_T = \alpha_T - \alpha_{TOutros}$)	47
Tabela 25 – Divergências dos valores obtidos da difusão com relação a outros autores para $T = 300 K$ ($\Delta D_{12} = D_{12} - D_{12Outros}$)	48

Tabela 26 – Divergências dos valores obtidos da autodifusão com relação ao resultados de Kestin para $T = 300$ K ($\Delta D = D - D_{Outros}$)	48
Tabela 27 – Divergências dos coeficientes obtidos para Hélio com relação a outros autores utilizando $T = 300$ K ($\Delta f = f - f_{Outros}$)	48
Tabela 28 – Divergências dos coeficientes obtidos para Argônio com relação a outros autores utilizando $T = 300$ K ($\Delta f = f - f_{Outros}$)	48
Tabela 29 – Divergência entre os valores obtidos para viscosidade e alguns resultados experimentais para o gás Hélio	49
Tabela 30 – Divergência entre os valores obtidos para viscosidade e alguns resultados experimentais para o gás Argônio	50

1 Introdução

Quando Boltzmann publicou em 1872 seu artigo onde descrevia o comportamento de um gás através de uma equação integro-diferencial não linear, não poderia imaginar que mais 140 anos depois, tal equação seria ainda tão difícil de se resolver. Com o intuito de facilitar sua resolução, alguns métodos foram criados, de forma que através destes podemos obter uma resolução aproximada da mesma. Porém, a resolução de tal equação não é o único método existente para se entender o comportamento de um gás, uma vez que, devido a grande evolução na área computacional, podemos fazer “experimentos virtuais” simulando o movimento das partículas e suas colisões, de forma que conseguimos extrair as propriedades termodinâmicas do gás em questão. Entretanto, tal método não é o foco neste trabalho.

Com relação aos métodos de resolução da equação de Boltzmann, o método que pode ser considerado de maior precisão possível, seria a resolução numérica da mesma. Para o caso de uma mistura de gases, como em nosso caso, tal metodologia requer um esforço computacional enorme, não nos servindo neste momento. Outro método seria através da linearização da equação de Boltzmann, método que será discutido na seção sobre a metodologia. No caso de um gás simples, a equação linearizada já foi resolvida numericamente em [1], sendo que, neste trabalho, é utilizado o potencial intermolecular de Lennard-Jones. Para o nosso caso, este método ainda requer grande esforço computacional, porém já se torna mais palpável com relação à equação não linearizada.

Outro método criado para a resolução da equação de Boltzmann é chamado de método de Chapman-Enskog [2], onde resolvemos a equação de Boltzmann linearizada, tendo apenas como restrição o fato de que as grandezas macroscópicas do gás não podem sofrer grandes alterações no intervalo de um livre caminho médio. Este método consiste na expansão da função distribuição do gás em termos de um parâmetro pequeno, de forma que, quanto maior o número de termos considerados na expansão, maior a precisão dos resultados obtidos. Este método exige um esforço computacional muito menor com relação aos outros, mantendo uma precisão alta. Com base nisso, utilizaremos este método em nossos cálculos.

O objetivo deste trabalho será calcular os coeficientes de transporte, pelo método de Chapman-Enskog, utilizando o potencial de interação intermolecular *ab initio*, onde este é derivado a partir dos princípios básicos da física, tais como a lei de Coulomb e a equação de Schrödinger. Com isso, este potencial não depende de dados experimentais para sua concepção e determinação. Os potenciais *ab initio* mais confiáveis conhecidos até o momento, no caso de misturas, são para as misturas Hélio-Neônio, Hélio-Argônio e Neônio-Argônio. A escolha de trabalharmos com a mistura Hélio-Argônio está relacionada ao fato de que é neste caso onde temos a maior razão entre as massas dos átomos em

questão, de forma que aqui é onde os efeitos de mistura serão mais evidentes.

O conhecimento de tais coeficientes é de alta importância, já que são utilizados no cálculo de escoamentos de gases em várias situações, como em microcanais, ao redor de satélites, entre outros. Além disso, podem ser utilizados como base de comparação e calibração para equipamentos na área de metrologia de escoamentos.

Para que nossos resultados sejam comprovados, iremos compará-los a outros trabalhos que utilizam de métodos diferentes, como a simulação direta de Monte Carlo (DSMC), além de analisar casos extremos, como o caso de gás único.

2 Conceitos básicos

2.1 Função distribuição

Primeiramente, devemos definir uma grandeza que possa determinar o número de partículas dentro de um espaço $d\mathbf{r}$ próximo a $\mathbf{r}$, dentro de um espaço de velocidades $d\mathbf{c}$ próximo a $\mathbf{c}$ no instante de tempo t . Para isto, definiremos uma função que determine tal número, chamada função distribuição, onde $f_i = f_i(t, \mathbf{r}, \mathbf{c})$, e i equivale ao constituinte da mistura:

$$f(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}) = \frac{d^6 N}{d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{c}} \quad (2.1)$$

Tendo esta função, podemos definir a densidade numérica de um constituinte de uma mistura apenas integrando a função distribuição em torno do espaço de velocidades:

$$n_i = \int f_i(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}) d^3 c. \quad (2.2)$$

Para determinar a densidade numérica de toda a mistura, devemos somar a densidade numérica de cada constituinte do mesmo:

$$n = \sum_i n_i. \quad (2.3)$$

Para determinar a densidade de massa de um constituinte da mistura, temos apenas que multiplicar a densidade numérica do constituinte pela sua massa molecular:

$$\rho_i = n_i m_i, \quad (2.4)$$

onde m_i é a massa da molécula do constituinte i da mistura. Novamente, para determinar a densidade da mistura, temos que somar a densidade de massa de cada constituinte do gás:

$$\rho = \sum_i \rho_i = \sum_i n_i m_i. \quad (2.5)$$

Para determinar o valor médio de qualquer função das velocidades das moléculas, devemos integrar tal função junto a função distribuição sobre o volume de velocidades:

$$n_i \overline{\varphi_i} = \int f_i \varphi_i d^3 c_i. \quad (2.6)$$

Devemos definir alguns tipos de velocidades existentes em nossos cálculos. A primeira velocidade é chamada de *velocidade hidrodinâmica* da mistura, sendo definida segundo [2] como:

$$\rho \mathbf{v} = \sum_i \int f_i m_i \mathbf{c}_i d\mathbf{c}_i = \sum_i \rho_i \overline{\mathbf{c}_i}. \quad (2.7)$$

Definiremos também a velocidade peculiar, sendo a diferença entre a velocidade da partícula e a velocidade hidrodinâmica da mistura:

$$\mathbf{C}_i = \mathbf{c}_i - \mathbf{v}. \quad (2.8)$$

Além destas, teremos as velocidades relativas, onde seus valores são obtidos através da diferença entre a velocidade de duas partículas, sendo que o termo sem apóstrofe é definido como sendo a velocidade relativa antes da colisão e o termo com apóstrofe é definido como sendo a velocidade relativa após a colisão:

$$\mathbf{g} = \mathbf{c}_j - \mathbf{c}_i, \quad (2.9)$$

$$\mathbf{g}' = \mathbf{c}'_j - \mathbf{c}'_i. \quad (2.10)$$

Introduziremos também uma velocidade adimensional, definida em termos da velocidade peculiar como:

$$\mathcal{C}_i = \left(\frac{m_i}{2kT} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{C}_i. \quad (2.11)$$

Em nossos calculos consideraremos dois fluxos. O primeiro, o fluxo de quantidade de movimento no referencial vinculado a velocidade hidrodinâmica da mistura [2], sendo definido da seguinte forma:

$$\mathbb{P} = n_1 m_1 (\overline{\mathbf{C}_1 \mathbf{C}_1}) + n_2 m_2 (\overline{\mathbf{C}_2 \mathbf{C}_2}), \quad (2.12)$$

onde C_i é dado pela equação (2.8) e o produto $C_i C_i$ é um produto tensorial, de forma que seu resultado é um tensor. Tal fluxo é chamado de *Tensor pressão*. Este tensor determina o fluxo da quantidade de movimento da direção i na direção j , ou seja, a componente P_{12} é fluxo da quantidade de movimento da direção 1 na direção 2.

Para calcular a pressão hidrodinâmica, devemos calcular a média aritmética dos termos diagonais do tensor pressão:

$$p = \frac{P_{11} + P_{22} + P_{33}}{3}. \quad (2.13)$$

Consideraremos também em nossos cálculos o fluxo de energia cinética, sendo definido por [2] como:

$$\mathbf{q} = n_1(\overline{E_1 \mathbf{C}_1}) + n_2(\overline{E_2 \mathbf{C}_2}), \quad (2.14)$$

onde:

$$E_i = \frac{1}{2} m_i C_i^2. \quad (2.15)$$

Tal fluxo é chamado de *Fluxo de calor*. Vale lembrar que a energia cinética calculada é a energia cinética do gás dada pela velocidade peculiar.

2.2 Equação de Boltzmann

Aqui definiremos a equação de Boltzmann, que descreve a taxa de variação da função distribuição devido às colisões entre os átomos da mistura. No caso onde não há interação de forças externas, tais como um campo elétrico ou gravitacional, esta é definida da seguinte forma:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \right) f_i(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}_i) = \sum_j J(f_i f_j) \quad (2.16)$$

$$\sum_j J(f_i f_j) = \sum_j \int \int \int (f'_i f'_j - f_i f_j) g b d\mathbf{b} d\varepsilon d\mathbf{c}_j, \quad (2.17)$$

onde g e b são definidos na figura 1 e ε equivale ao ângulo do plano onde ocorre a colisão. Resolver tal equação da forma como é definida pode ser uma tarefa árdua, de forma que utilizaremos um método mais simples para resolvê-la, como será mostrado na seção da metodologia. Para explicar os termos inseridos na equação, devemos definir como ocorrem as colisões intermoleculares. A figura 1 mostra um esquema de uma colisão binária.

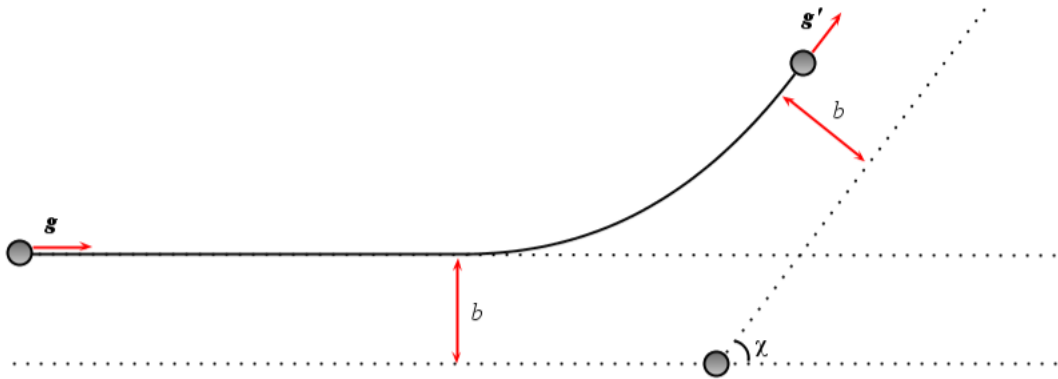


Figura 1 – Esquema de colisão clássica entre duas partículas

Aqui, g equivale a velocidade relativa, o parâmetro b é chamado de parâmetro de impacto e χ é o ângulo de deflexão, sendo basicamente o ângulo do desvio na direção da velocidade da partícula “projétil”.

2.3 Potenciais intermoleculares

Existe uma grande variedade de potenciais de interação intermolecular, partindo dos mais simples possíveis, considerando os átomos como pequenas esferas de tamanho fixo, chegando a potenciais que consideram uma grande quantidade de fenômenos físicos, sendo que tais potenciais exigem esforço computacional relativamente alto. Estes potenciais descrevem a interação entre duas partículas da mistura, envolvendo fenômenos elétricos, quânticos, relativísticos, etc.

Os dois principais potenciais intermoleculares são o potencial de esferas rígidas (HS) e o potencial de Lennard-Jones (LJ). O primeiro é considerado como sendo o potencial mais simples, onde as partículas podem ser comparadas a bolas de bilhar, tendo tamanho fixo e interagindo apenas no momento em que a distância entre o centro das duas partículas se torna menor ou igual ao diâmetro médio das mesmas. Este potencial permite que os cálculos sejam feitos com baixo custo computacional, uma vez que podemos resolver analiticamente as expressões para tal caso. Tal potencial é definido da seguinte forma:

$$V(R) = \begin{cases} 0, R > d, \\ \infty, R \leq d. \end{cases} \quad (2.18)$$

O parâmetro d utilizado no potencial é apenas o diâmetro médio das moléculas e R equivale a distância entre as moléculas. No caso do potencial de Lennard-Jones, este é definido como:

$$V(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{d}{R} \right)^{12} - \left(\frac{d}{R} \right)^6 \right]. \quad (2.19)$$

Trata-se de um potencial muito mais físico em relação ao potencial de esferas rígidas, uma vez que temos uma soma de potenciais, onde o primeiro termo descreve a repulsão entre as duas partículas e o segundo descreve a atração entre elas. Seu único “defeito” está no fato de que os parâmetros ϵ (profundidade do poço potencial) e d (diâmetro médio das moléculas) de tal potencial são obtidos experimentalmente.

Neste trabalho utilizaremos o potencial *ab initio*, recebendo este nome devido ao fato de que é calculado a partir de conceitos básicos da física, tais como a lei de Coulomb e a equação de Schrödinger. Com isso, este potencial não depende de nenhum tipo de dado experimental para ser calculado, onde os erros implícitos em tal potencial decorrem do fato de que tal potencial é calculado numericamente, sendo que sua expressão final é uma interpolação dos resultados obtidos.

Em nossos cálculos, onde trabalharemos apenas com a mistura Hélio-Argônio, temos alguns potenciais que podem ser utilizados. Entre tais potenciais, escolhemos os que teoricamente são os mais precisos que conhecíamos no momento dos cálculos. No caso onde temos colisões do tipo Hélio-Hélio, usaremos o potencial definido por Hellmann [3] e Bich [4]. Para o caso de colisões do tipo Argônio-Argônio, utilizaremos o potencial definido por Jager [5] e Vogel [6]. Já para o caso de colisões do tipo Hélio-Argônio, utilizaremos o potencial dado por Cybulski et al [7]. Os parâmetros e expressões para tais potenciais serão definidos mais a frente.

O motivo de escolhermos a mistura Hélio-Argônio é devido ao fato de que os potenciais mais confiáveis para misturas existem apenas para o sistema Hélio, Neônio e Argônio. No caso do dímero de Hélio-Argônio, temos a maior diferença possível entre as massas atômicas, dentro do sistema confiável. Desta forma, podemos analisar como os coeficientes de transporte se comportam considerando o caso de menor e maior massa possível.

2.4 Definições dos coeficientes de transporte

2.4.1 Viscosidade

Primeiramente, devemos definir o coeficiente de viscosidade μ . Este coeficiente é a constante de proporcionalidade entre o tensor pressão $\mathbb{P}$ e o tensor taxa de cisalhamento $\mathbb{S}$. Esta equação é chamada de *Lei de Newton*:

$$\mathbb{P} = -2\mu\mathbb{S}. \quad (2.20)$$

O tensor de cisalhamento define basicamente o gradiente da velocidade hidrodinâmica. Suas componentes são calculadas através de:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial r_j} + \frac{\partial v_j}{\partial r_i} \right) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (2.21)$$

Nesta expressão, $i, j = 1, 2, 3$ e δ_{ij} é o delta de Kronecker.

2.4.2 Condutividade Térmica, Difusão e Termodifusão

O coeficiente de condutividade térmica λ equivale à constante de proporcionalidade entre o fluxo de calor e o gradiente da temperatura, na equação chamada de *Lei de Fourier*:

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T. \quad (2.22)$$

onde esta equação é válida apenas quando a difusão é igual a zero.

Além deste, calcularemos o coeficiente de difusão D_{12} , definido como sendo a constante de proporcionalidade entre a diferença da velocidade média entre dois constituintes e o gradiente da fração molar. Tal equação é uma variação da *Lei de Fick*:

$$\overline{c}_1 - \overline{c}_2 = -D_{12} \frac{n^2}{n_1 n_2} \nabla x_1. \quad (2.23)$$

onde x_1 é a fração molar do constituinte 1.

No caso onde exista um gradiente de temperatura, esta equação define uma nova difusão D_T , chamada de termodifusão (caso análogo ao efeito Soret para líquidos):

$$\overline{c}_1 - \overline{c}_2 = -D_{12} \frac{n^2}{n_1 n_2} \nabla x_1 - \frac{D_T}{T} \frac{n^2}{n_1 n_2} \nabla T. \quad (2.24)$$

Esta expressão pode ser ainda mais complexa quando a pressão não for constante ou quando houver forças externas agindo sobre a mistura. Temos ainda o fator de termodifusão, sendo definido da seguinte forma:

$$\alpha_T = \frac{D_T}{D_{12} x_1 x_2}. \quad (2.25)$$

Nesta equação, x_1 e x_2 são as frações molares dos constituintes 1 e 2, respectivamente.

2.4.3 Números de Prandtl e Schmidt

Tendo os valores para a viscosidade e a condutividade térmica, podemos definir uma nova grandeza, chamada de número de Prandtl. Muitos problemas da área de dinâmica de gases rarefeitos são resolvidos em termos do número de Prandtl. Conhecendo este valor, podemos calcular a condutividade térmica obtendo apenas o coeficiente de viscosidade, e vice-versa. Este número é fonte de interesse de muitas pesquisas e é definido como:

$$\text{Pr} = \frac{\mu c_p}{\lambda}. \quad (2.26)$$

Nesta equação, c_p é o calor específico à pressão constante, sendo que, no caso de gases ideais monoatômicos, é definido como:

$$c_p = \frac{5k}{2m}. \quad (2.27)$$

Onde m é a massa média e é definida como:

$$m = x_1 m_1 + x_2 m_2 \quad (2.28)$$

Podemos ver que, no caso de um gás ideal, o calor específico a pressão constante é invariável com relação à temperatura, dependendo apenas da constante de Boltzmann k e da massa média m . A solução de vários problemas clássicos da teoria cinética dos gases e da dinâmica de gases rarefeitos é dada em termos do número de Prandtl, tornando

essencial o conhecimento de tal valor. Outra grandeza que podemos obter é o número de Schmidt, cujo valor depende da viscosidade e da difusão, como mostrado a seguir:

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{12}}. \quad (2.29)$$

No caso de um gás simples, devemos substituir D_{12} pelo valor da autodifusão. Assim como no caso do número de Prandtl, soluções de problemas clássicos também são dadas em termos do número de Schmidt.

2.4.4 Observações gerais

Devemos agora discutir sobre os coeficientes que serão calculados. É necessário saber que, no caso onde a equação de Boltzmann é válida, ou seja, quando a pressão não é muito alta ($p \approx 1$ atm), os coeficientes de viscosidade e condutividade térmica não dependem da pressão, ao contrário do coeficiente de difusão. Com isso, estabelecemos para nossos cálculos deste coeficiente uma pressão de 1 atm. Porém, caso a pressão não seja conhecida, podemos calcular o coeficiente de difusão através do número de Schmidt, uma vez que tal número não depende da pressão.

Interessante notar que sabendo apenas o coeficiente de viscosidade, fator de termodifusão e os números de Prandtl e Schmidt, não precisamos calcular os outros coeficientes, uma vez que podemos utilizar as relações discutidas para calculá-los. Entretanto, neste trabalho calcularemos os coeficientes de viscosidade, condutividade térmica, difusão e fator de termodifusão, e com base nesses coeficientes, calcularemos os números de Prandtl e Schmidt.

3 Levantamento bibliográfico

3.1 Potenciais *ab initio*

O potencial *ab initio* é calculado através de princípios irrefutáveis da física, tais como a lei de Coulomb e a equação de Schrödinger, sendo calculado considerando os efeitos eletromagnéticos e quânticos durante a colisão. Para cada distância entre os átomos, é calculado uma energia potencial, sendo que após calcular valores suficientes, é feita uma interpolação de todos os resultados, obtendo assim as expressões para o potencial. Nesta seção, discutiremos alguns dos potenciais *ab initio* para o dímero de Hélio, dímero de Argônio e para o dímero Hélio-Argônio.

3.1.1 Dímero de Hélio

Começando pelo potencial para Hélio, temos o potencial dado por Aziz [8] utilizando o modelo de dispersão de Hartree-Fock (HFD-B). Temos também o potencial dado por Korona et al [9] em 1997, onde tal potencial foi calculado utilizando a Teoria de Perturbação de Simetria Adaptada (SAPT). No mesmo ano tivemos o potencial dado por Janzen et al [10], que basicamente otimiza o potencial dado em [9]. Dois anos depois, Cybulski e Toczyowski [7] calcularam o potencial utilizando a teoria de Clusters Acoplados CCSD(T). Em 2000, Hurly e Moldover [11] calcularam o potencial *ab initio*, mantendo-se como o potencial mais preciso até 2007, quando Hurly e Mehl [12] utilizaram métodos diferentes para intervalos específicos das distâncias intermoleculares para calcular um potencial com maior precisão. No mesmo ano, Jeziorska et al [13] voltou a utilizar o SAPT para calcular o potencial, considerando mais termos na soma de energias intermoleculares. Ainda em 2007, Hellmann e Bich [3] [4] calcularam o potencial para o dímero de Hélio com uma das maiores precisões conhecidas até o momento. Apenas em 2012, Cencek em [14] calculou um potencial com uma precisão maior, tornando-se o potencial mais preciso até o momento.

Escreveremos aqui a expressão para o potencial do dímero Hélio-Hélio dada por [3] e [4], sendo que seus parâmetros são dados na tabela 1:

$$V(R) = A \exp(a_1 R + a_2 R^2 + a_{-1} R^{-1} + a_{-2} R^{-2} + d_1 \sin(d_2 R + d_3)) - \sum_{n=3}^8 \frac{C_{2n}}{R^{2n}} \left[1 - \exp(-bR) \sum_{k=0}^{2n} \frac{(bR)^k}{k!} \right]. \quad (3.1)$$

Nesta tabela, ϵ equivale à profundidade do poço do potencial e σ equivale ao ponto onde o potencial é igual a zero.

Parâmetros	Hélio [4]
A (K)	0,307092338615 E(7)
$a_1(a_0^{-1})$	-2,01651289932
$a_2(a_0^{-2})$	-0,459521265125 E(-1)
$a_{-1}(a_0)$	-0,431646276045
$a_{-2}(a_0^2)$	0,138539045980
d_1	0,167127323768
$d_2(a_0^{-1})$	1,78284243205
d_3	1,76635702255
$b(a_0^{-1})$	2,03625105759
C_6 (K a_0^6)	0,4616213781 E(6)
C_8 (K a_0^8)	0,4460565781 E(7)
C_{10} (K a_0^{10})	0,5803352873 E(8)
C_{12} (K a_0^{12})	0,1031677697 E(10)
C_{14} (K a_0^{14})	0,2415716766 E(11)
C_{16} (K a_0^{16})	0,7191492488 E(12)
ϵ/k_B (K)	10,997898
$\sigma(a_0)$	4,990672
$a_0(m)$	0,529177249 E(-10)

Tabela 1 – Parâmetros do potencial dados por [3] e [4], onde a_0 é o raio de Born.

3.1.2 Dímero de Argônio

No mesmo trabalho citado anteriormente [7], Cybulski descreve o potencial para Argônio pelo mesmo método utilizado para Hélio. Em 2003, Slavicek et al [15] também utilizaram do método CCSD(T) para descrever seu potencial. Em 2006, Nasrabad e Laghaei [16] aprimoraram o método CCSD(T) utilizado por Cybulski aplicando-o em uma simulação de Monte Carlo no ensemble de Gibbs (GEMC). Entre 2009 e 2010, Jager e Vogel [5] [6] calcularam o potencial utilizando a teoria de Clusters Acoplados CCSDT(Q), sendo mais precisa que a anterior. No mesmo ano, Patkowski e Szalewicz [17] consideraram mais termos na soma de energias intermoleculares em relação a Jager e Vogel, obtendo então o potencial mais exato até o momento para o dímero de Argônio.

Escreveremos agora a expressão para o cálculo do potencial para o dímero Argônio-Argônio definido em [5] e [6], sendo que seus parâmetros são dados na tabela 2:

$$V(R) = A \exp(a_1 R + a_2 R^2 + a_{-1} R^{-1} + a_{-2} R^{-2}) - \sum_{n=3}^8 \frac{C_{2n}}{R^{2n}} \left[1 - \exp(-bR) \sum_{k=0}^{2n} \frac{(bR)^k}{k!} \right]. \quad (3.2)$$

Como podemos observar, a equação (2) é diferente da equação (1). Isso se deve ao fato de que, por tal expressão derivar de uma interpolação de resultados, não necessariamente as expressões devem ser iguais, podendo ter termos a mais ou a menos do que outros autores.

Parâmetros	Argônio [6]
A (K)	4,61330146 E(7)
$a_1(nm^{-1})$	-29,8337630
$a_2(nm^{-2})$	-9,71208881
$a_{-1}(nm)$	2,75206827 E(-2)
$a_{-2}(nm^2)$	-1,01489050 E(-2)
$b(nm^{-1})$	40,2517211
C_6 (K nm^6)	0,442812017
C_8 (K nm^8)	3,26707684 E(-2)
C_{10} (K nm^{10})	2,45656537 E(-3)
C_{12} (K nm^{12})	1,88246247 E(-4)
C_{14} (K nm^{14})	1,47012192 E(-5)
C_{16} (K nm^{16})	1,17006343 E(-6)
ϵ/k_B (K)	143,123
$\sigma(nm)$	0,335741

Tabela 2 – Parâmetros do potencial dados por [5] e [6].

3.1.3 Dímero Hélio-Argônio

Para a mistura Hélio-Argônio, temos novamente o potencial dado por Cybulski em [7]. Uma vez que tal potencial tem precisão menor em relação aos potenciais dados por [4] e [6], iremos comparar o potencial dado por Cybulski para o caso de Hélio e Argônio puro com os potenciais das referências [4] e [6] a fim de obter a divergência entre tais potenciais, podendo assim aplicar esta divergência para o potencial do dímero Hélio-Argônio. Desta forma poderemos corrigir manualmente seu potencial para que tenha uma melhor precisão. Este cálculo será feito mais à frente.

Importante citar que [7] escreve também os parâmetros para o caso de Hélio e Argônio puros, de forma que deve-se usar a mesma expressão dada para o dímero Hélio-Argônio.

No ano de 2004, Cacheiro et al [18] calcularam o potencial para o dímero Hélio-Argônio, porém não citam se seus cálculos possuem maior precisão do que os cálculos feitos em [7].

Para o cálculo do potencial para o dímero Hélio-Argônio, utilizaremos o potencial dado por [7], sendo que seus parâmetros são dados na tabela 3. Seu cálculo é feito através da seguinte expressão:

$$V(R) = A \exp(-a_1 R + a_2 R^2) - \sum_{n=3}^8 \frac{C_{2n}}{R^{2n}} \left[1 - \exp(-bR) \sum_{k=0}^{2n} \frac{(bR)^k}{k!} \right]. \quad (3.3)$$

3.2 Coeficientes de transporte

Nesta seção, citaremos alguns autores que fizeram o cálculo de alguns coeficientes de transporte do sistema Hélio e Argônio experimentalmente, semiempiricamente ou utilizando o potencial *ab initio* através de vários métodos diferentes.

Parâmetros	Hélio	Argônio	Hélio-Argônio
$A(E_h)$	6,62002	82,9493	23,1693
$a_1(a_0^{-1})$	1,88553	1,45485	1,63329
$a_2(a_0^{-2})$	-0,0639819	-0,0379929	-0,0462008
$b(a_0^{-1})$	1,85822	1,62365	1,63719
$C_6(E_h a_0^6)$	1,46098	63,7520	9,38701
$C_8(E_h a_0^8)$	14,1179	1556,46	165,522
$C_{10}(E_h a_0^{10})$	183,691	4,94379 E(4)	3797,16
$C_{12}(E_h a_0^{12})$	3,26527 E(3)	2,07289 E(6)	1,16518 E(5)
$C_{14}(E_h a_0^{14})$	7,64399 E(4)	1,105297 E(8)	4,66258 E(6)
$C_{16}(E_h a_0^{16})$	2,27472 E(6)	7,24772 E(9)	2,36861 E(8)
$\sigma(a_0)$	5,006578	6,37412	5,8921
E_h (K)	315773	315773	315773
$a_0(m)$	0,529177249 E(-10)	0,529177249 E(-10)	0,529177249 E(-10)

Tabela 3 – Parâmetros do potencial dados por Cybulski [7] onde E_h é a energia de Hartree

3.2.1 Viscosidade

3.2.1.1 Experimentais

Em 1959, Kestin e Leidenfrost [19] mediram experimentalmente a viscosidade do gás Hélio, tendo uma incerteza máxima de 0,5%. Não podemos comparar nossos valores com estes resultados uma vez que foram feitos para pressões maiores do que a de 1 atm.

No ano de 2000, Wilhelm e Vogel [20] mediram experimentalmente a viscosidade do Argônio com uma incerteza de 0,2%, tendo de admitir uma incerteza de 3% próximo ao ponto de densidade crítica. Mesmo tendo uma boa precisão, não podemos comparar nossos resultados com estes pelo fato de que são consideradas pressões maiores do que 1 atm.

Em 2002, Evers, Lösch e Wagner [21] mediram a viscosidade para o dímero de Hélio e o dímero de Argônio com uma incerteza de 0,15% para o caso de baixa densidade, chegando a 0,4% para densidades maiores. No caso onde o ponto de interesse era apenas a região de baixa densidade, era possível obter uma incerteza de apenas 0,07%. Alguns de seus resultados estão nas tabelas 4 e 5.

Em 2006, May et al [22] mediram experimentalmente a viscosidade do gás Argônio, utilizando dados *ab initio* em suas medidas, obtendo uma incerteza de 0,084% entre 200 K e 400 K. Alguns de seus resultados estão na tabela 5.

Em 2009, Seibt et al [23] mediram experimentalmente a viscosidade do Hélio, obtendo uma incerteza de 0,25%, porém, foram calculados para pressões acima de 1 atm.

Em 2010, Vogel em [24] mediu experimentalmente a viscosidade do Argônio com incerteza de 0,15%. Alguns de seus resultados estão na tabela 5.

Em 2012, Berg em [25] mediu experimentalmente a viscosidade do gás Hélio e Argônio com uma incerteza de 0,032%, sendo o resultado experimental com maior precisão até o

momento, porém sendo apenas para a temperatura de 298,15 K. Alguns de seus resultados estão nas tabelas 4 e 5.

Temperatura (K)	Berg [25]	Evers [21]
293,15	-	19,612
298,15	19,8253	-
Incerteza (%)	0,032	0,4

Tabela 4 – Valores da viscosidade para Hélio em $\mu Pa \cdot s$

Temperatura (K)	Berg [25]	Vogel [24]	Evers [21]	May [22]
293,15	-	-	22,321	-
298,15	22,5539	-	-	22,578
350,34	-	25,760	-	-
565,36	-	37,177	-	-
681,82	-	42,496	-	-
Incerteza (%)	0,032	0,15	0,4	0,084

Tabela 5 – Valores da viscosidade para Argônio em $\mu Pa \cdot s$

3.2.1.2 Teóricos e Semiempíricos

No ano de 1984 temos um novo trabalho publicado por Kestin et al [26], onde os coeficientes são calculados através de uma fórmula obtida empiricamente, utilizando mais de 400 valores de referência para seus cálculos. Este artigo é considerado um dos melhores no cálculo de coeficientes de transporte, apresentando resultados para Hélio, Neônio, Argônio, Criptônio, Xenônio, suas misturas binárias, ternárias, quaternárias e quintuplas. Os coeficientes calculados em tal trabalho são: viscosidade, condutividade térmica, difusão, fator de termodifusão e segundo coeficiente de virial. Alguns de seus resultados estão nas tabelas 6, 7 e 8.

Como citado antes, Aziz em [27] obteve empiricamente o coeficiente de viscosidade para Argônio com uma incerteza de 0,5%. Já em 1995, Aziz em [28] calculou, utilizando o potencial *ab initio*, o coeficiente de viscosidade para o gás Hélio, obtendo valores muito próximos a valores experimentais da época.

No ano 2000, Hurly e Moldover em [11] calcularam a viscosidade para o gás Hélio utilizando um potencial *ab initio* desenvolvido por eles. Tais resultados permaneceram dentro da incerteza de alguns dos dados experimentais já citados.

Em 2007, Hurly e Mehl em [12] calcularam novamente os coeficientes de transporte do gás Hélio utilizando um novo potencial *ab initio* desenvolvido por eles obtendo uma incerteza de 0,35%. No mesmo ano, Bich, Hellman e Vogel [4] calcularam os coeficientes de transporte utilizando o potencial proposto em [3], obtendo uma incerteza de 0,02%. Alguns de seus resultados estão na tabela 6.

No ano de 2009, Tipton, Tompson e Loyalka calcularam em [29] o coeficiente de viscosidade para todos os gases nobres e suas misturas binárias utilizando o potencial de esferas rígidas. A grande importância de tal trabalho está no procedimento utilizado, onde eles utilizam o procedimento proposto em [30] e [31] para realizar seus cálculos, indo até a 60^a ordem de aproximação em expansão por polinômios de Sonine no método de Chapman-Enskog (tal método será mostrado mais à frente) para o cálculo da viscosidade, eliminando qualquer fonte de erro devido à aproximações.

No mesmo ano, Mehl em [32] calculou a viscosidade do gás Hélio utilizando o potencial proposto por Jeziorska et al em [13], porém o autor não escreve a incerteza de seus valores. Sharipov e Bertoldo em [1] calcularam a viscosidade para o dímero de Hélio e de Argônio resolvendo numericamente a equação de Boltzmann linearizada, obtendo os resultados em termos da temperatura reduzida.

Ainda no mesmo ano, Song et al em [33] calcularam a viscosidade para Hélio, Argônio e sua mistura utilizando a expressão dada por Aziz em [27], utilizando os mesmos coeficientes de tal trabalho para o caso de Argônio puro, sendo que tais dados são considerados como sendo semiempíricos e não *ab initio*, além de utilizar coeficientes de outros autores na mesma expressão no caso de outros gases, tornando assim os resultados obtidos pouco confiáveis. Outro ponto a ser citado sobre tal trabalho é o método o qual foi utilizado para calcular os coeficientes de transporte, onde eles usam o método proposto em [34], não seguindo a risca o método de Chapman-Enskog. Na seção dos resultados veremos que seus resultados divergem em muito com relação a resultados com alta precisão. Alguns de seus resultados estão nas tabelas 6, 7 e 8.

Em 2010, Vogel publicou um artigo [6] que se dedica ao cálculo dos coeficientes de transporte utilizando o potencial *ab initio* desenvolvido em [5], trabalhando com uma incerteza de 0,1%. Alguns de seus resultados estão na tabela 7.

Em 2012, Cencek et al [14] calcularam o coeficiente de viscosidade para o gás Hélio, admitindo uma incerteza de apenas 0,002% para temperaturas maiores que 50 K. Porém os autores escrevem apenas o resultado obtido para 298,15 K. O erro citado se dá apenas pelo erro intrínseco do potencial, sendo que outras formas de erro não foram citadas. Ainda nesse ano, Sharipov e Strapasson [35] calcularam a viscosidade dos gás Hélio, Argônio e sua mistura pelo método de Monte Carlo para a temperatura de 300 K com uma incerteza de 0,5%

Em 2014, Song et al em [36] calcularam a viscosidade do gás Hélio utilizando o potencial *ab initio* citado em [18], não listando a incerteza de seus cálculos.

Ainda em 2014, Dodulad et al [37] calcularam a viscosidade para Hélio, Argônio e sua mistura, estimando uma incerteza de 0,5%. Lembrando que a intenção deste trabalho foi a de calcular o número de Knudsen, portanto a precisão no cálculo da viscosidade não foi o maior interesse dos autores.

Apresentaremos aqui algumas tabelas 6 7 8 com alguns dos valores que serão utilizados

como base de comparação com nossos resultados.

Temperatura (K)	Bich [4]	Song [33]	Kestin [26]	Song [36]
100	9,5531	9,5817	9,66	9,4372
200	15,130	15,319	15,26	15,080
273,15	18,678	-	18,81	18,644
300	19,910	20,172	20,04	19,880
400	24,261	24,569	-	24,240
600	32,196	32,564	-	32,184
1000	46,357	46,789	-	46,349
1273,15	-	-	55,04	-
2000	77,253	77,740	-	77,241
Incerteza (%)	0,02	-	0,3	-

Tabela 6 – Valores da viscosidade para Hélio em $\mu Pa \cdot s$

Temperatura (K)	Vogel [6]	Song [33]	Kestin [26]
100	8,1271	8,1556	7,97
200	15,858	15,919	15,89
273,15	20,939	-	21,08
300	22,669	22,772	22,83
400	28,613	28,754	-
600	38,774	38,999	-
1000	55,450	55,839	-
1273,15	-	-	65,39
2000	88,604	89,418	-
Incerteza (%)	0,1	-	0,3

Tabela 7 – Valores da viscosidade para Argônio em $\mu Pa \cdot s$

Temperatura (K)	Song [33]	Kestin [26]
100	9,4836	9,44
200	17,007	17,17
273,15	-	22,02
300	23,420	23,67
400	29,052	-
600	38,881	-
1000	55,496	-
1273,15	-	65,49
2000	89,630	-
Incerteza (%)	-	0,4

Tabela 8 – Valores da viscosidade para $x_1 = 0,5$ em $\mu Pa \cdot s$

3.2.2 Condutividade Térmica, Difusão e Termodifusão

3.2.2.1 Experimentais

Em 1980, Assael et al [38] mediram experimentalmente a condutividade térmica do gás Hélio e do gás Argônio obtendo uma incerteza de 0,2% em suas medidas, porém suas medidas foram feitas para pressões maiores do que 1 atm.

Em 2006, May et al em [22] mediram também a condutividade térmica para o Argônio, obtendo a mesma incerteza de 0,084% entre 200 K e 400 K.

3.2.2.2 Teóricos e Semiempíricos

Como já citado, Kestin em [26] calculou os coeficientes de condutividade térmica, difusão e termodifusão do sistema Hélio e Argônio. Alguns de seus resultados estão nas tabelas 9, 10, 11, 12 e 13.

Nos trabalhos já citados, Aziz em [27, 28] obteve semiempíricamente a condutividade térmica para o dímero de Argônio e a condutividade térmica para o dímero de Hélio, neste caso utilizando o potencial *ab initio*.

Em 2000, no trabalho já citado de Hurly e Moldover [11] foi calculada também a condutividade térmica para o gás Hélio.

Em 2007, nos trabalhos [12] e [4] foi calculada a condutividade térmica para o dímero de Hélio, obtendo a mesma incerteza do cálculo da viscosidade. Alguns dos resultados de [4] estão na tabela 9.

No ano de 2009, Tipton, Tompson e Loyalka em [39] calcularam a condutividade térmica de todos os gases nobres e suas misturas binárias, utilizando o potencial de esferas rígidas, indo até a 70^a ordem de aproximação no método de Chapman-Enskog. No mesmo ano, Sharipov e Bertoldo em [1] calcularam também a condutividade térmica para o dímero de Hélio e de Argônio resolvendo numericamente a equação de Boltzmann linearizada.

Ainda em 2009, Mehl em [32] calculou a condutividade térmica do gás Hélio utilizando o potencial proposto por Jeziorska et al em [13]. Ainda nesse ano, Song et al em [33] calcularam a condutividade térmica para o gás Hélio, Argônio e sua mistura, mantendo os mesmos erros citados para a viscosidade. Alguns de seus resultados estão nas tabelas 9, 10 e 11.

Em 2010, Vogel em [6] calculou a condutividade térmica do gás Argônio utilizando o potencial *ab initio* proposto em [3]. Alguns de seus resultados estão na tabela 10.

No ano de 2011, Song et al [40] calcularam os coeficientes de difusão e termodifusão para a mistura Hélio-Argônio, não especificando a incerteza de seus cálculos. Alguns de seus resultados estão nas tabelas 12 e 13.

Em 2012, Sharipov e Strapasson [35] calcularam os coeficientes de condutividade térmica e fator de termodifusão para os gases Hélio, Argônio e sua mistura também pelo

método de Monte Carlo.

No ano seguinte, Song et al em [41] calcularam a condutividade térmica do dímero de Hélio e de Argônio a partir do número de Prandtl com uma incerteza de 0,25%. Já em 2014, o mesmo autor em [36] calculou a condutividade térmica do gás Hélio, não listando a incerteza de seus cálculos.

Em face desse panorama, podemos dizer que seremos um dos primeiros a calcular a viscosidade, condutividade térmica, difusão, termodifusão, número de Prandtl e número de Schmidt indo até a 12^a ordem de aproximação no método de Chapman-Enskog utilizando potenciais *ab initio* para o gás Hélio, Argônio e sua mistura.

Presentaremos agora alguns valores de outros autores nas tabelas de 9 a 13 que serão utilizados como base de comparação:

Temperatura (K)	Bich [4]	Song [33]	Kestin [26]	Song [36]
100	74,735	74,905	75,54	73,785
200	118,32	119,78	119,32	117,91
273,15	146,04	-	147,04	145,76
300	155,66	157,71	156,66	155,42
400	189,64	192,06	-	189,48
600	251,60	254,50	-	251,50
1000	362,12	365,53	-	362,06
1273,15	-	-	429,84	-
2000	603,15	607,00	-	603,06
Incerteza (%)	0,02	-	0,7	-

Tabela 9 – Valores da Condutividade Térmica para Hélio em $mW/m \cdot K$

Temperatura (K)	Vogel [6]	Song [33]	Kestin [26]
100	6,3421	6,3660	6,22
200	12,380	12,427	12,41
273,15	16,355	-	16,46
300	17,709	17,789	17,83
400	22,369	22,478	-
600	30,343	30,518	-
1000	43,430	43,734	-
1273,15	-	-	51,23
2000	69,416	70,052	-
Incerteza (%)	0,1	-	0,7

Tabela 10 – Valores da Condutividade Térmica para Argônio em $mW/m \cdot K$

Temperatura (K)	Song [33]	Kestin [26]
100	23,654	24,06
200	39,566	40,38
273,15	-	50,74
300	52,976	54,36
400	64,984	-
600	86,523	-
1000	124,24	-
1273,15	-	147,94
2000	204,79	-
Incerteza (%)	-	0,7

Tabela 11 – Valores da Condutividade Térmica para $x_1 = 0,5$ em $mW/m \cdot K$

Temperatura (K)	Song [40]	Kestin [26]
100	0,1120	0,1139
200	0,3726	0,3810
273,15	-	0,6447
300	0,7425	0,7543
400	1,2085	-
600	2,4007	-
1000	5,7168	-
1273,15	-	8,4977
2000	18,742	-
Incerteza (%)	-	1

Tabela 12 – Valores da Difusão para $x_1 = 0,5$ em $10^{-4}m^2s$

Temperatura (K)	Song [40]	Kestin [26]
100	0.3114	0,2731
200	0.3802	0,3656
273,15	-	0,3845
300	0.3941	0,3865
400	0.3966	-
600	0.3935	-
1000	0.3826	-
1273,15	-	0,3699
2000	0.3599	-
Incerteza (%)	-	3

Tabela 13 – Valores do fator de Termodifusão para $x_1 = 0,5$

4 Metodologia

4.1 Método de Chapman-Enskog

Para realizar o cálculo dos coeficientes de transporte de uma mistura utilizaremos o método de Chapman-Enskog, este já apresentado em [2],[29],[39] e [42]. Neste trabalho utilizaremos a metodologia apresentada em [29] e [39]. Primeiramente, teremos que expandir a função distribuição de cada componente do gás. No caso onde trabalhamos com uma mistura binária, a equação de Boltzmann será definida em termos de um somatório e teremos duas funções distribuição. Para resolver tal equação, expandiremos as funções distribuição em termos de um parâmetro pequeno, sendo este parâmetro o *número de Knudsen* (ϵ). Sabendo que este número é muito pequeno, podemos afirmar que as funções distribuição de ambos os gases variam pouco com relação ao tempo. Desta forma, podemos escrevê-las como:

$$f_1 = f_1^{(0)} + \epsilon f_1^{(1)} + \epsilon^2 f_1^{(2)} + \dots, \quad (4.1)$$

$$f_2 = f_2^{(0)} + \epsilon f_2^{(1)} + \epsilon^2 f_2^{(2)} + \dots. \quad (4.2)$$

As funções $f_1^{(0)}$ e $f_2^{(0)}$ são as funções distribuição que descrevem o estado de equilíbrio do gás, chamadas funções Maxwellianas locais:

$$f_1^{(0)} = n_1 \left(\frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{m_1}{2kT} (\mathbf{c}_1 - \mathbf{v})^2 \right), \quad (4.3)$$

$$f_2^{(0)} = n_2 \left(\frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{m_2}{2kT} (\mathbf{c}_2 - \mathbf{v})^2 \right). \quad (4.4)$$

Agora, iremos considerar que o estado de nosso gás está próximo ao estado de equilíbrio, de forma que podemos escrever a função distribuição de cada constituinte em termos da função Maxwelliana, como mostram as seguintes expressões:

$$f_i = f_i^{(0)} (1 + \phi_i^{(1)}), \quad (4.5)$$

$$f_1^{(1)} = \epsilon^{-1} f_1^{(0)} \phi_1^{(1)}, \quad (4.6)$$

$$f_2^{(1)} = \epsilon^{-1} f_2^{(0)} \phi_2^{(1)}. \quad (4.7)$$

A função $\phi_i^{(1)}$ representa apenas uma função perturbação. Substituindo as expressões acima na equação de Boltzmann teremos então a equação de Boltzmann linearizada:

$$\mathcal{D}_1^{(1)} = -n_1^2 I_1(\phi_1^{(1)}) - n_1 n_2 I_{12}(\phi_1^{(1)} + \phi_2^{(1)}), \quad (4.8)$$

$$\mathcal{D}_2^{(1)} = -n_2^2 I_2(\phi_2^{(1)}) - n_1 n_2 I_{21}(\phi_1^{(1)} + \phi_2^{(1)}). \quad (4.9)$$

Os termos $\mathcal{D}_i$, I_i e I_{ij} são representados da seguinte forma:

$$\mathcal{D}_i^{(1)} = \frac{\partial_0 f_i^{(0)}}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f_i^{(0)}, \quad (4.10)$$

$$n_i^2 I_i(F) = \int \int f_i^{(0)} f^{(0)} (F_i + F - F'_i - F') g b d b d \varepsilon d \mathbf{c}, \quad (4.11)$$

$$n_i n_j I_{ij}(K) = \int \int f_i^{(0)} f_j^{(0)} (K - K') g b d b d \varepsilon d \mathbf{c}_j. \quad (4.12)$$

Como mostrado em [2], [29] e [39], o lado esquerdo da equação de Boltzmann pode ser escrito em termos da velocidade peculiar, e ao utilizar das equações de Euler (4.15-4.17), podemos reescrevê-la da seguinte forma:

$$\mathcal{D}_1^{(1)} = f_1^{(0)} \left\{ \left(\mathcal{C}_1^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{C}_1 \cdot \nabla \ln(T) + x_1^{-1} \mathbf{d}_{12} \cdot \mathbf{C}_1 + 2 \mathcal{C}_2 \mathcal{C}_2 : \nabla \mathbf{v} \right\}, \quad (4.13)$$

$$\mathcal{D}_2^{(1)} = f_2^{(0)} \left\{ \left(\mathcal{C}_2^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{C}_2 \cdot \nabla \ln(T) + x_2^{-1} \mathbf{d}_{21} \cdot \mathbf{C}_2 + 2 \mathcal{C}_1 \mathcal{C}_1 : \nabla \mathbf{v} \right\}. \quad (4.14)$$

sabendo que:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (4.15)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla p, \quad (4.16)$$

$$\frac{d(\rho T^{-\frac{3}{2}})}{dt} = 0. \quad (4.17)$$

Aqui, $\mathcal{C}$ equivale à velocidade adimensional e $\mathbf{d}_{12}$ pode ser representado pelas seguintes formas:

$$\mathbf{d}_{12} = \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho p} \left\{ -\frac{1}{\rho_2} \nabla p_2 + \frac{1}{\rho_1} \nabla p_1 \right\}, \quad (4.18)$$

$$\mathbf{d}_{12} = \nabla x_1 + \frac{n_1 n_2 (m_2 - m_1)}{n \rho} \nabla \ln(p), \quad (4.19)$$

onde p é a pressão hidrodinâmica e ρ_i é a densidade do constituinte. Considerando que o número total de partículas não se altere, a variação na fração molar de um componente deve ser igual ao negativo da variação da fração molar do outro componente, ou seja, $\nabla x_2 = -\nabla x_1$. Com isso, ao substituir as equações citadas acima nas equações linearizadas (4.8) (4.9), obteremos:

$$\phi_1^{(1)} = -\mathbf{A}_1 \cdot \frac{\partial \ln(T)}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{d}_{12} - 2\mathbb{B}_1 : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v}, \quad (4.20)$$

$$\phi_2^{(1)} = -\mathbf{A}_2 \cdot \frac{\partial \ln(T)}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{D}_2 \cdot \mathbf{d}_{12} - 2\mathbb{B}_2 : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v}, \quad (4.21)$$

onde $\mathbf{A}$ e $\mathbf{D}$ são vetores e $\mathbb{B}$ é um tensor, sendo definidos da seguinte forma:

$$\mathbf{A} = \mathbf{C}A(C), \quad (4.22)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{C}D(C), \quad (4.23)$$

$$\mathbb{B} = \mathbf{C}\mathbf{C}B(C). \quad (4.24)$$

Aqui, $A(C)$, $D(C)$ e $B(C)$ são incógnitas. Estas formas são as mais lógicas possíveis, uma vez que devido à isotropia destas funções, a única direção privilegiada em nosso sistema é a direção da velocidade peculiar. Tais funções devem satisfazer as seguintes condições:

$$f_1^{(0)} \left(\mathcal{C}_1^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{C}_1 = n_1^2 I_1(\mathbf{A}_1) + n_1 n_2 I_{12}(\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2), \quad (4.25)$$

$$f_2^{(0)} \left(\mathcal{C}_2^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{C}_2 = n_2^2 I_2(\mathbf{A}_2) + n_1 n_2 I_{21}(\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2), \quad (4.26)$$

$$x_1^{-1} f_1^{(0)} \mathbf{C}_1 = n_1^2 I_1(\mathbf{D}_1) + n_1 n_2 I_{12}(\mathbf{D}_1 + \mathbf{D}_2), \quad (4.27)$$

$$-x_2^{-1} f_2^{(0)} \mathbf{C}_2 = n_2^2 I_2(\mathbf{D}_2) + n_1 n_2 I_{21}(\mathbf{D}_1 + \mathbf{D}_2), \quad (4.28)$$

$$f_1^{(0)} \mathcal{C}_1 \mathcal{C}_1 = n_1^2 I_1(\mathbb{B}_1) + n_1 n_2 I_{12}(\mathbb{B}_1 + \mathbb{B}_2), \quad (4.29)$$

$$f_2^{(0)} \mathcal{C}_2 \mathcal{C}_2 = n_2^2 I_2(\mathbb{B}_2) + n_1 n_2 I_{21}(\mathbb{B}_1 + \mathbb{B}_2), \quad (4.30)$$

$$\int f_1^{(0)} m_1 \mathbf{C}_1 \cdot \mathbf{A}_1 d\mathbf{c}_1 + \int f_2^{(0)} m_2 \mathbf{C}_2 \cdot \mathbf{A}_2 d\mathbf{c}_2 = 0, \quad (4.31)$$

$$\int f_1^{(0)} m_1 \mathbf{C}_1 \cdot \mathbf{D}_1 d\mathbf{c}_1 + \int f_2^{(0)} m_2 \mathbf{C}_2 \cdot \mathbf{D}_2 d\mathbf{c}_2 = 0. \quad (4.32)$$

As 6 primeiras equações vêm da divisão da equação de Boltzmann em termos de cada incógnita. As duas últimas estão relacionadas ao fato de que consideramos que o centro de massa da mistura deve estar parado. Substituindo a expressão obtida para a função perturbação $\phi_i^{(1)}$ em (4.6) e (4.7), teremos:

$$\begin{aligned} f_1^{(1)} = f_1^{(0)} \{ & 1 - A_1(C_1) \mathbf{C}_1 \cdot \nabla \ln(T) - D_1(C_1) \mathbf{C}_1 \cdot \mathbf{d}_{12} \\ & - 2B_1(C_1) \mathbf{C}_1 \mathbf{C}_1 : \nabla \mathbf{v} \}, \end{aligned} \quad (4.33)$$

$$\begin{aligned} f_2^{(1)} = f_2^{(0)} \{ & 1 - A_2(C_2) \mathbf{C}_2 \cdot \nabla \ln(T) - D_2(C_2) \mathbf{C}_2 \cdot \mathbf{d}_{12} \\ & - 2B_2(C_2) \mathbf{C}_2 \mathbf{C}_2 : \nabla \mathbf{v} \}. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Definiremos agora novas integrais, chamadas de integrais colchete:

$$n^2 \{F, G\} = n_1^2 [F, G]_1 + n_1 n_2 [F_1 + F_2, G_1 + G_2]_{12} + n_2^2 [F, G]_2, \quad (4.35)$$

$$[F, G]_1 = \int G_1 I_1(F) d\mathbf{c}_1, \quad (4.36)$$

$$[F, G]_2 = \int G_2 I_2(F) d\mathbf{c}_2, \quad (4.37)$$

$$[F_1 + G_2, H_1 + K_2]_{12} = \int F_1 I_{12}(H_1 + K_2) d\mathbf{c}_1 + \int G_2 I_{21}(H_1 + K_2) d\mathbf{c}_2. \quad (4.38)$$

Utilizando tais definições e as condições impostas para $\mathbf{C}$, $\mathbf{D}$ e $\mathbb{B}$, obtemos as seguintes expressões:

$$\begin{aligned} n^2 \{\mathbf{A}, \mathbf{a}\} = & \int f_1^{(0)} \left(\mathcal{C}_1^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{C}_1 \cdot \mathbf{a}_1 d\mathbf{c}_1 + \\ & + \int f_2^{(0)} \left(\mathcal{C}_2^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{C}_2 \cdot \mathbf{a}_2 d\mathbf{c}_2, \end{aligned} \quad (4.39)$$

$$n^2 \{\mathbf{D}, \mathbf{a}\} = x_1^{-1} \int f_1^{(0)} \mathbf{C}_1 \cdot \mathbf{a}_1 d\mathbf{c}_1 - x_2^{-1} \int f_2^{(0)} \mathbf{C}_2 \cdot \mathbf{a}_2 d\mathbf{c}_2, \quad (4.40)$$

$$n^2 \{\mathbb{B}, \mathbb{b}\} = \int f_1^{(0)} \mathcal{C}_1 \mathcal{C}_1 : \mathbb{b}_1 d\mathbf{c}_1 + \int f_2^{(0)} \mathcal{C}_2 \mathcal{C}_2 : \mathbb{b}_2 d\mathbf{c}_2. \quad (4.41)$$

onde $\mathbf{a}$ é um vetor qualquer e $\mathbb{b}$ é um tensor qualquer.

4.2 Viscosidade

Para calcular o coeficiente de viscosidade, devemos partir da expressão para o cálculo do tensor pressão:

$$\mathbb{P}^{(1)} = n_1 m_1 (\overline{\mathbf{C}_1 \mathbf{C}_1})^{(1)} + n_2 m_2 (\overline{\mathbf{C}_2 \mathbf{C}_2})^{(1)}. \quad (4.42)$$

Substituindo as expressões obtidas para as funções distribuição (4.33) (4.34) na equação acima, obtemos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \mathbb{P}^{(1)} = & -2m_1 \int f_1^{(0)} \mathbf{C}_1 \mathbf{C}_1 (\mathbb{B}_1 : \nabla \mathbf{v}) d\mathbf{c}_1 \\ & -2m_2 \int f_2^{(0)} \mathbf{C}_2 \mathbf{C}_2 (\mathbb{B}_2 : \nabla \mathbf{v}) d\mathbf{c}_2, \end{aligned} \quad (4.43)$$

Reescrevendo a expressão acima em termos das integrais colchete (4.35), teremos:

$$\mathbb{P}^{(1)} = -\frac{4}{5} k n^2 T \{\mathbb{B}, \mathbb{B}\} \mathbb{S}. \quad (4.44)$$

O tensor taxa de cisalhamento $\mathbb{S}$ foi definido em (2.21). Comparando nosso resultado com a lei de Newton, podemos obter a expressão para o cálculo do coeficiente de viscosidade:

$$\mathbb{P}^{(1)} = -2\mu \mathbb{S}, \quad (4.45)$$

$$\mu = \frac{2}{5} k n^2 T \{\mathbb{B}, \mathbb{B}\}. \quad (4.46)$$

Para resolver as integrais colchete, iremos expandir nosso coeficiente $\mathbb{B}$ em termos dos polinômios de Sonine. Para isso, definiremos tal coeficiente em termos de $\mathbb{b}$, como mostrado a seguir:

$$\mathbb{B}_1 = \sum_{\substack{p=-\infty, \\ p \neq 0}}^{+\infty} b_p \mathbb{b}_1^{(p)}, \quad (4.47)$$

$$\mathbb{B}_2 = \sum_{\substack{p=-\infty, \\ p \neq 0}}^{+\infty} b_p \mathbb{b}_2^{(p)}. \quad (4.48)$$

Para o caso onde $p < 0$, teremos que:

$$\mathbb{b}_1^{(p)} = 0, \quad (4.49)$$

$$\mathbb{b}_2^{(-p)} = 0. \quad (4.50)$$

Já para o caso onde $p > 0$, teremos:

$$\mathbb{b}_1^{(p)} = S_{\frac{5}{2}}^{(p-1)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1\mathcal{C}_1, \quad (4.51)$$

$$\mathbb{b}_2^{(-p)} = S_{\frac{5}{2}}^{(p-1)}(\mathcal{C}_2^2)\mathcal{C}_2\mathcal{C}_2. \quad (4.52)$$

Aqui, $S_m^{(n)}(x)$ representa os polinômios de Sonine:

$$S_m^{(n)}(x) = \sum_{p=0}^n \frac{(m+n)!}{(p)!(n-p)!(m+p)!} (-x)^p. \quad (4.53)$$

A partir de (4.41), definiremos um novo termo:

$$\{\mathbb{B}, \mathbb{b}^{(q)}\} = \beta_q, \quad (4.54)$$

onde:

$$n^2\beta_q = \int f_1^{(0)}\mathcal{C}_1\mathcal{C}_1 : \mathbb{b}_1^{(q)} d\mathbf{c}_1 + \int f_2^{(0)}\mathcal{C}_2\mathcal{C}_2 : \mathbb{b}_2^{(q)} d\mathbf{c}_2. \quad (4.55)$$

Integrando a expressão acima, obteremos:

$$\beta_1 = \frac{5}{2} \frac{n_1}{n^2}, \quad (4.56)$$

$$\beta_{-1} = \frac{5}{2} \frac{n_2}{n^2}, \quad (4.57)$$

$$\beta_q = 0 (q \neq \pm 1). \quad (4.58)$$

Utilizando as expressões definidas para $\mathbb{B}$ e β , teremos que:

$$\sum_{\substack{p=-\infty, \\ p \neq 0}}^{\infty} b_p b_{pq} = \beta_q. \quad (4.59)$$

Onde $q = \pm 1, \pm 2 \dots \pm \infty$ e b_{pq} é definido como:

$$b_{pq} = \{\mathbb{b}^{(p)}, \mathbb{b}^{(q)}\}. \quad (4.60)$$

Tendo tais expressões, podemos determinar que:

$$\{\mathbb{B}, \mathbb{B}\} = \sum_p b_p \{\mathbb{B}, \mathbb{b}^{(p)}\} = \beta_1 b_1 + \beta_{-1} b_{-1}. \quad (4.61)$$

Sabendo os valores de b_{pq} , podemos determinar qualquer valor de b_p , de forma que poderemos também calcular o coeficiente de viscosidade para qualquer ordem de aproximação utilizando a seguinte expressão:

$$\mu = p(x_1 b_1 + x_2 b_{-1}). \quad (4.62)$$

Pode-se dizer que o produto $p \cdot b_1$ ou $p \cdot b_{-1}$ são basicamente viscosidades parciais, ou seja, a contribuição de cada espécie para o cálculo da viscosidade da mistura, mas estas não podem ser confundidas com a viscosidade do gás puro.

4.3 Condutividade Térmica, Difusão e Termodifusão

Para que ocorra difusão, os componentes da mistura de gases precisam ter diferentes velocidades médias, de forma que:

$$\overline{\mathbf{C}_1} - \overline{\mathbf{C}_2} = n_1^{-1} \int f_1 \mathbf{C}_1 d\mathbf{c}_1 - n_2^{-1} \int f_2 \mathbf{C}_2 d\mathbf{c}_2 \neq 0. \quad (4.63)$$

Substituindo nossas expressões para a função distribuição (4.33) (4.34), teremos que:

$$\begin{aligned} \overline{\mathbf{C}_1} - \overline{\mathbf{C}_2} = & -\frac{1}{3} \left\{ \left[n_1^{-1} \int f_1^{(0)} C_1^2 D_1(C_1) d\mathbf{c}_1 - n_2^{-1} \int f_2^{(0)} C_2^2 D_2(C_2) d\mathbf{c}_2 \right] \mathbf{d}_{12} + \right. \\ & \left. + \left[n_1^{-1} \int f_1^{(0)} C_1^2 A_1(C_1) d\mathbf{c}_1 - n_2^{-1} \int f_2^{(0)} C_2^2 A_2(C_2) d\mathbf{c}_2 \right] \nabla \ln(T) \right\}, \end{aligned} \quad (4.64)$$

$$\overline{\mathbf{C}_1} - \overline{\mathbf{C}_2} = \frac{1}{3} n [\{\mathbf{D}, \mathbf{D}\} \mathbf{d}_{12} + \{\mathbf{D}, \mathbf{A}\} \nabla \ln(T)]. \quad (4.65)$$

No caso onde não há gradiente de temperatura e não há forças externas agindo sobre o gás, teremos que:

$$\overline{\mathbf{c}_1} - \overline{\mathbf{c}_2} = \overline{\mathbf{C}_1} - \overline{\mathbf{C}_2} = \frac{1}{3} \{\mathbf{D}, \mathbf{D}\} \nabla n_1. \quad (4.66)$$

Sabendo a definição da difusão, podemos comparar nosso resultado para determinar a expressão para o coeficiente da difusão, como mostrado a seguir:

$$\overline{\mathbf{c}_1} - \overline{\mathbf{c}_2} = -D_{12} \frac{n^2}{n_1 n_2} \nabla x_1, \quad (4.67)$$

$$D_{12} = \frac{n_1 n_2}{3n} \{\mathbf{D}, \mathbf{D}\}. \quad (4.68)$$

No caso onde há gradiente de temperatura, teremos um novo coeficiente, chamado de termodifusão:

$$D_T = \frac{n_1 n_2}{3n} \{\mathbf{D}, \mathbf{A}\}. \quad (4.69)$$

Tendo estes dois coeficientes, podemos definir um novo, chamado de taxa de termodifusão:

$$k_T = \frac{D_T}{D_{12}} = \frac{\{\mathbf{D}, \mathbf{A}\}}{\{\mathbf{D}, \mathbf{D}\}}. \quad (4.70)$$

Com isso, podemos reescrever (4.65) em termos deste novo coeficiente:

$$\overline{\mathbf{C}}_1 - \overline{\mathbf{C}}_2 = -\frac{n^2}{n_1 n_2} D_{12} \{\mathbf{d}_{12} + k_T \nabla \ln(T)\}. \quad (4.71)$$

Para calcular o coeficiente de condutividade térmica, partiremos da seguinte expressão para o fluxo de calor:

$$\mathbf{q} = \int f_1 \frac{1}{2} m_1 C_1^2 \mathbf{C}_1 d\mathbf{c}_1 + \int f_2 \frac{1}{2} m_2 C_2^2 \mathbf{C}_2 d\mathbf{c}_2. \quad (4.72)$$

Substituindo nossa função distribuição, teremos que:

$$\frac{\mathbf{q}}{kT} - \frac{5}{2}(n_1 \overline{\mathbf{C}}_1 + n_2 \overline{\mathbf{C}}_2) = \int f_1 \left(\mathcal{C}_1^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{C}_1 d\mathbf{c}_1 + \int f_2 \left(\mathcal{C}_2^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{C}_2 d\mathbf{c}_2, \quad (4.73)$$

$$\frac{\mathbf{q}}{kT} - \frac{5}{2}(n_1 \overline{\mathbf{C}}_1 + n_2 \overline{\mathbf{C}}_2) = -\frac{1}{3} n^2 [\{\mathbf{A}, \mathbf{D}\} \mathbf{d}_{12} + \{\mathbf{A}, \mathbf{A}\} \nabla \ln(T)], \quad (4.74)$$

$$\mathbf{q} = \frac{5}{2} kT (n_1 \overline{\mathbf{C}}_1 + n_2 \overline{\mathbf{C}}_2) + knT k_T (\overline{\mathbf{C}}_1 - \overline{\mathbf{C}}_2) \left(\frac{\{\mathbf{A}, \mathbf{D}\}}{\{\mathbf{D}, \mathbf{D}\}} \right) - \lambda \nabla T, \quad (4.75)$$

onde:

$$\lambda = \frac{1}{3} kn^2 \left[\{\mathbf{A}, \mathbf{A}\} - \frac{\{\mathbf{A}, \mathbf{D}\}^2}{\{\mathbf{D}, \mathbf{D}\}} \right] = \frac{1}{3} kn^2 \{\tilde{\mathbf{A}}, \tilde{\mathbf{A}}\}, \quad (4.76)$$

$$\tilde{\mathbf{A}} = \{\mathbf{A}, \mathbf{A}\} - 2k_T \{\mathbf{A}, \mathbf{D}\} + k_T \{\mathbf{D}, \mathbf{D}\}. \quad (4.77)$$

No caso onde não há difusão, (4.75) se resume à lei de Fourier. Para resolver tais integrais colchete, reescreveremos $\tilde{\mathbf{A}}_1$ e $\mathbf{D}$ em termos de $\mathbf{a}$, como mostrado a seguir:

$$\tilde{\mathbf{A}}_1 = \sum_{\substack{p=-\infty, \\ p \neq 0}}^{+\infty} a_p \mathbf{a}_1^{(p)}, \quad (4.78)$$

$$\tilde{\mathbf{A}}_2 = \sum_{\substack{p=-\infty, \\ p \neq 0}}^{+\infty} a_p \mathbf{a}_2^{(p)}, \quad (4.79)$$

$$\mathbf{D}_1 = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} d_p \mathbf{a}_1^{(p)}, \quad (4.80)$$

$$\mathbf{D}_2 = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} d_p \mathbf{a}_2^{(p)}. \quad (4.81)$$

No caso onde $p = 0$, teremos:

$$\mathbf{a}_1^{(p)} = M_1^{\frac{1}{2}} \rho_2 \frac{\mathcal{C}_1}{\rho}, \quad (4.82)$$

$$\mathbf{a}_2^{(p)} = -M_2^{\frac{1}{2}} \rho_2 \frac{\mathcal{C}_2}{\rho}, \quad (4.83)$$

onde $M_i = \frac{m_i}{m_0}$ e $m_0 = m_1 + m_2$. Para $p > 0$, teremos que:

$$\mathbf{a}_1^{(p)} = S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(\mathcal{C}_1^2) \mathcal{C}_1, \quad (4.84)$$

$$\mathbf{a}_2^{(-p)} = S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(\mathcal{C}_2^2) \mathcal{C}_2. \quad (4.85)$$

Novamente, $S_m^{(n)}(x)$ representa o polinômio de Sonine. Já para $p < 0$, teremos:

$$\mathbf{a}_1^{(p)} = 0, \quad (4.86)$$

$$\mathbf{a}_2^{(-p)} = 0. \quad (4.87)$$

Utilizando (4.39), definiremos um novo termo:

$$\{\mathbf{A}, \mathbf{a}^{(q)}\} = \alpha_q, \quad (4.88)$$

onde α_q é definido da seguinte forma:

$$n^2 \alpha_q = \int f_1^{(0)} \left(\mathcal{C}_1 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{C}_1 \cdot \mathbf{a}_1^{(q)} d\mathbf{c}_1 + \int f_2^{(0)} \left(\mathcal{C}_2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{C}_2 \cdot \mathbf{a}_2^{(q)} d\mathbf{c}_2. \quad (4.89)$$

Integrando tal expressão, obteremos:

$$\alpha_1 = -\frac{15}{4} \frac{n_1}{n^2} \left(\frac{2kT}{m_1} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.90)$$

$$\alpha_{-1} = -\frac{15}{4} \frac{n_2}{n^2} \left(\frac{2kT}{m_2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.91)$$

Sendo que para qualquer outro valor de q , o resultado será zero. Utilizando agora (4.40), definiremos mais um novo termo:

$$\{\mathbf{D}, \mathbf{a}^{(q)}\} = \delta_q. \quad (4.92)$$

Onde δ_q é definido da seguinte forma:

$$n^2 \delta_q = x_1^{-1} \int f_1^{(0)} \mathbf{C}_1 \cdot \mathbf{a}_1^{(q)} d\mathbf{c}_1 - x_2^{-1} \int f_2^{(0)} \mathbf{C}_2 \cdot \mathbf{a}_2^{(q)} d\mathbf{c}_2. \quad (4.93)$$

Integrando esta expressão, teremos:

$$\delta_0 = \frac{3}{2n} \left(\frac{2kT}{m_0} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.94)$$

Para qualquer outro valor de q , o resultado será zero. Assim, teremos que:

$$\sum_{p=-\infty}^{+\infty} d_p a_{pq} = \delta_q, \quad (4.95)$$

onde $q = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm \infty$, e:

$$\sum_{\substack{p=-\infty, \\ p \neq 0}}^{+\infty} a_p a_{pq} = \alpha_q, \quad (4.96)$$

onde $q = \pm 1, \pm 2 \dots \pm \infty$ e a_{pq} é definido da seguinte forma:

$$a_{pq} = \{\mathbf{a}^{(p)}, \mathbf{a}^{(q)}\} = a_{qp}. \quad (4.97)$$

Sendo que:

$$\{\tilde{\mathbf{A}}, \tilde{\mathbf{A}}\} = a_1 \alpha_1 + a_{-1} \alpha_{-1}. \quad (4.98)$$

Com isso, podemos calcular o coeficientes de condutividade térmica, difusão e termo-difusão para qualquer ordem de aproximação utilizando as seguintes expressões:

$$D_{12} = \frac{1}{2} x_1 x_2 \left(\frac{2kT}{m_0} \right)^{\frac{1}{2}} d_0, \quad (4.99)$$

$$D_T = \frac{5}{4} x_1 x_2 \left(\frac{2kT}{m_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(x_1 M_1^{-\frac{1}{2}} d_1 + x_2 M_2^{-\frac{1}{2}} d_{-1} \right), \quad (4.100)$$

$$\lambda = -\frac{5}{4} k n \left(\frac{2kT}{m_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(x_1 M_1^{-\frac{1}{2}} a_1 + x_2 M_2^{-\frac{1}{2}} a_{-1} \right). \quad (4.101)$$

4.4 Integrais colchete

Como mostrado matematicamente em [29] e [39], os termos b_{pq} podem ser escritos da seguinte forma:

$$b_{pq} = x_1^2 \left[S_{\frac{5}{2}}^{(p-1)}(\mathcal{C}_1^2) \mathcal{C}_1 \mathcal{C}_1, S_{\frac{5}{2}}^{(q-1)}(\mathcal{C}_1^2) \mathcal{C}_1 \mathcal{C}_1 \right]_1$$

$$+x_1x_2 \left[S_{\frac{5}{2}}^{(p-1)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1\mathcal{C}_1, S_{\frac{5}{2}}^{(q-1)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1\mathcal{C}_1 \right]_{12}, \quad (4.102)$$

$$b_{p-q} = x_1x_2 \left[S_{\frac{5}{2}}^{(p-1)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1\mathcal{C}_1, S_{\frac{5}{2}}^{(q-1)}(\mathcal{C}_2^2)\mathcal{C}_2\mathcal{C}_2 \right]_{12}, \quad (4.103)$$

$$b_{-pq} = x_1x_2 \left[S_{\frac{5}{2}}^{(p-1)}(\mathcal{C}_2^2)\mathcal{C}_2\mathcal{C}_2, S_{\frac{5}{2}}^{(q-1)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1\mathcal{C}_1 \right]_{21}, \quad (4.104)$$

$$b_{-p-q} = x_2^2 \left[S_{\frac{5}{2}}^{(p-1)}(\mathcal{C}_2^2)\mathcal{C}_2\mathcal{C}_2, S_{\frac{5}{2}}^{(q-1)}(\mathcal{C}_2^2)\mathcal{C}_2\mathcal{C}_2 \right]_2 \\ +x_1x_2 \left[S_{\frac{5}{2}}^{(p-1)}(\mathcal{C}_2^2)\mathcal{C}_2\mathcal{C}_2, S_{\frac{5}{2}}^{(q-1)}(\mathcal{C}_2^2)\mathcal{C}_2\mathcal{C}_2 \right]_{21}. \quad (4.105)$$

Para a_{pq} teremos:

$$a_{pq} = x_1^2 \left[S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1, S_{\frac{3}{2}}^{(q)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1 \right]_1 \\ +x_1x_2 \left[S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1, S_{\frac{3}{2}}^{(q)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1 \right]_{12}, \quad (4.106)$$

$$a_{p-q} = x_1x_2 \left[S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1, S_{\frac{3}{2}}^{(q)}(\mathcal{C}_2^2)\mathcal{C}_2 \right]_{12}, \quad (4.107)$$

$$a_{-pq} = x_1x_2 \left[S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(\mathcal{C}_2^2)\mathcal{C}_2, S_{\frac{3}{2}}^{(q)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1 \right]_{21}, \quad (4.108)$$

$$a_{-p-q} = x_2^2 \left[S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(\mathcal{C}_2^2)\mathcal{C}_2, S_{\frac{3}{2}}^{(q)}(\mathcal{C}_2^2)\mathcal{C}_2 \right]_2 \\ +x_1x_2 \left[S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(\mathcal{C}_2^2)\mathcal{C}_2, S_{\frac{3}{2}}^{(q)}(\mathcal{C}_2^2)\mathcal{C}_2 \right]_{21}. \quad (4.109)$$

Porém, no caso de a_{pq} , os termos p e q podem ter valor igual a zero para o cálculo da difusão, de forma que, nesse caso, não podemos definir se o valor de p e q é positivo ou negativo. Desta forma, se usarmos as equações acima para este caso, obteremos respostas diferentes das obtidas por [29] e [39]. Com isso, seguindo a sequência proposta por [2], modificaremos as expressões acima para o caso onde p é igual a zero:

$$a_{0q} = x_1x_2[\mathbf{a}_1^{(0)} + \mathbf{a}_2^{(0)}, \mathbf{a}_1^{(q)}]_{12}. \quad (4.110)$$

Substituindo as expressões para $\mathbf{a}_1^{(0)}$ e $\mathbf{a}_2^{(0)}$ (4.82) (4.83), teremos:

$$a_{0q} = x_1x_2 \left[\frac{\sqrt{M_1}\rho_2\mathcal{C}_1}{\rho} - \frac{\sqrt{M_2}\rho_1\mathcal{C}_2}{\rho}, \mathbf{a}_1^{(q)} \right]_{12}. \quad (4.111)$$

Utilizando a relação dada por [2] onde $m_1^{\frac{1}{2}}[\mathcal{C}_1, F]_{12} = -m_2^{\frac{1}{2}}[\mathcal{C}_2, F]_{12}$, poderemos reescrever a expressão como:

$$a_{0q} = x_1 x_2 \left[\frac{\sqrt{M_1} \rho_2 \mathcal{C}_1 + \sqrt{M_1} \rho_1 \mathcal{C}_1}{\rho}, \mathbf{a}_1^{(q)} \right]_{12}. \quad (4.112)$$

Como $\rho = \rho_1 + \rho_2$, teremos:

$$a_{0q} = x_1 x_2 \sqrt{M_1} [\mathcal{C}_1, \mathbf{a}_1^{(q)}]_{12}. \quad (4.113)$$

Substituindo $\mathbf{a}_1^{(q)}$ (4.84):

$$a_{0q} = x_1 x_2 \sqrt{M_1} \left[\mathcal{C}_1, S_{\frac{3}{2}}^{(q)}(\mathcal{C}_1^2) \mathcal{C}_1 \right]_{12}. \quad (4.114)$$

No caso onde $q < 0$, temos apenas que inverter os subscritos. Para o caso onde $p = q = 0$, temos que fazer o mesmo processo para q , substituindo a_1^q por $a_1^0 + a_2^0$, obtendo:

$$a_{00} = x_1 x_2 M_1 [\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_1]. \quad (4.115)$$

Usando (??), podemos escrever em forma matricial a expressão para calcular os coeficientes b_{-1} e b_1 para a primeira aproximação:

$$\begin{pmatrix} b_{-1-1} & b_{-11} \\ b_{1-1} & b_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{-1} \\ b_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{-1} \\ \beta_1 \end{pmatrix}. \quad (4.116)$$

Para a viscosidade, a matriz dos coeficientes b_{pq} sempre será da ordem $2\mathbf{m}$, onde $\mathbf{m}$ é a ordem de aproximação. Para calcular a_{-1} e a_1 na primeira aproximação, utilizaremos (4.96), sendo escrita na forma matricial da seguinte maneira:

$$\begin{pmatrix} a_{-1-1} & a_{-11} \\ a_{1-1} & a_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{-1} \\ a_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{-1} \\ \alpha_1 \end{pmatrix}. \quad (4.117)$$

No caso da condutividade térmica, a matriz dos coeficientes a_{pq} também será da ordem $2\mathbf{m}$. Para a difusão na primeira aproximação, utilizaremos (4.95), obtendo:

$$\begin{pmatrix} a_{-1-1} & a_{-10} & a_{-11} \\ a_{0-1} & a_{00} & a_{01} \\ a_{1-1} & a_{10} & a_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{-1} \\ d_0 \\ d_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \delta_0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.118)$$

Neste caso, a matriz dos coeficientes a_{pq} será da ordem $2\mathbf{m} + 1$, devido ao fato de que p e q podem ser iguais a zero. Os coeficientes a_{pq} e b_{pq} podem ser calculados simplesmente integrando os termos dentro dos colchetes, como mostrado em (4.36), (4.37) e (4.38), porém tal método exige maior esforço para ordens de aproximação maiores. Caso não queira calcular tais integrais, [42], [2] e [43] escrevem as expressões necessárias para calcular os coeficientes de transporte indo até a terceira ordem de aproximação, tanto para gases

simples quanto para misturas. L. Viehland em [44] escreve expressões explícitas para as integrais colchete até a quinta ordem de aproximação para gases simples. R. Thompson em [30] e [31] escreve as expressões explícitas também até a quinta ordem de aproximação, porém considerando além de gases simples, as misturas. Para calcular tais expressões, Thompson reescreve os colchetes em termos de somatórios, facilitando assim o cálculo para maiores ordens de aproximação. Em nossos cálculos, utilizaremos o método proposto por Thompson, de forma que as integrais colchete serão escritas da seguinte forma:

$$\left[S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1, S_{\frac{3}{2}}^{(q)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1 \right]_{12} = 8 \sum_{l=1}^{(\min[p,q]+1)} \sum_{r=l}^{(p+q+2-l)} A'_{pqr} \Omega_{12}^{(l)}(r), \quad (4.119)$$

$$\left[S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1, S_{\frac{3}{2}}^{(q)}(\mathcal{C}_2^2)\mathcal{C}_2 \right]_{12} = 8 \sum_{l=1}^{(\min[p,q]+1)} \sum_{r=l}^{(p+q+2-l)} A''_{pqr} \Omega_{12}^{(l)}(r), \quad (4.120)$$

$$\left[S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1, S_{\frac{3}{2}}^{(q)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1 \right]_1 = 8 \sum_{l=2}^{(\min[p,q]+1)} \sum_{r=l}^{(p+q+2-l)} A'''_{pqr} \Omega_1^{(l)}(r). \quad (4.121)$$

As expressões para A'_{pqr} , A''_{pqr} e A'''_{pqr} podem ser encontradas em [30].

$$\left[S_{\frac{5}{2}}^{(p)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1\mathcal{C}_1, S_{\frac{5}{2}}^{(q)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1\mathcal{C}_1 \right]_{12} = \frac{16}{3} \sum_{l=1}^{(\min[p,q]+2)} \sum_{r=l}^{(p+q+4-l)} B'_{pqr} \Omega_{12}^{(l)}(r), \quad (4.122)$$

$$\left[S_{\frac{5}{2}}^{(p)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1\mathcal{C}_1, S_{\frac{5}{2}}^{(q)}(\mathcal{C}_2^2)\mathcal{C}_2\mathcal{C}_2 \right]_{12} = \frac{16}{3} \sum_{l=1}^{(\min[p,q]+2)} \sum_{r=l}^{(p+q+4-l)} B''_{pqr} \Omega_{12}^{(l)}(r), \quad (4.123)$$

$$\left[S_{\frac{5}{2}}^{(p)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1\mathcal{C}_1, S_{\frac{5}{2}}^{(q)}(\mathcal{C}_1^2)\mathcal{C}_1\mathcal{C}_1 \right]_1 = \frac{16}{3} \sum_{l=2}^{(\min[p,q]+2)} \sum_{r=l}^{(p+q+4-l)} B'''_{pqr} \Omega_1^{(l)}(r). \quad (4.124)$$

As expressões para B'_{pqr} , B''_{pqr} e B'''_{pqr} podem ser encontradas em [31]. Temos aqui um novo termo Ω , conhecido como integral omega, e é definido da seguinte forma:

$$\Omega_{12}^{(l)}(r) = \left(\frac{kT}{2\pi m_0 M_1 M_2} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \exp(-\mathbf{g}^2) \mathbf{g}^{2r+3} \phi_{12}^{(l)}(\mathbf{g}) d\mathbf{g}, \quad (4.125)$$

$$\phi_{12}^{(l)} = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos^l(\chi)) b db, \quad (4.126)$$

onde $\mathbf{g}$ é a velocidade relativa adimensional e b e χ são o parâmetro de impacto e ângulo de deflexão mostramos na figura 1. É aqui que o potencial de interação intermolecular irá interferir, sendo relacionado ao ângulo de espalhamento. Para o caso onde o potencial de interação utilizado é o de esferas rígidas, deixamos de ter uma integral, tendo um custo computacional baixíssimo. Já no caso onde utilizamos o potencial *ab initio*, temos de resolver a integral da forma que foi definida. Para resolvê-la, utilizaremos o método proposto por Sharipov e Bertoldo em [1]. Em tal trabalho, os autores calculam o ângulo

de espalhamento utilizando o potencial de Lennard-Jones (LJ), obtendo precisão alta, provada em [45], utilizando do método de Simpson para calcular as integrais.

4.5 Informações relativas aos cálculos

Será mostrado nesta seção como iremos realizar o cálculo dos coeficientes de transporte. Consideremos que a intenção fosse a de calcular os coeficientes de transporte utilizando o potencial de esferas rígidas (2.18). Neste caso, temos uma relação direta entre o parâmetro de impacto b , e o ângulo de deflexão χ :

$$b = \sigma_{12} \cos \left(\frac{1}{2} \chi \right) \quad (4.127)$$

$$b db = -\frac{1}{4} \sigma_{12}^2 \sin \chi d\chi \quad (4.128)$$

onde σ_{12} é o diâmetro médio do par de partículas.

Desta forma, o cálculo das integrais omega podem ser feitos analiticamente, através da seguinte forma [2, 42, 29, 39]:

$$\Omega_{12}^{(l)}(r) = \frac{1}{2} \sigma_{12}^2 \left(\frac{2\pi kT}{m_0 M_1 M_2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{4} \left[2 - \frac{1}{l+1} (1 + (-1)^l) \right] (r+1)! \quad (4.129)$$

Possuindo as integrais omega, podemos calcular as integrais colchete, ou seja, podemos calcular os coeficientes de transporte. Para o caso do potencial *ab initio*, o qual será usado neste trabalho, o cálculo deve ser feito numericamente. Para isso, utilizaremos do método de Simpson. As integrais dentro da integral omega (4.125) são em termos de $\mathbf{g}$ e b . Com isso, precisamos definir o número de pontos escolhidos para ambos. Percebemos que o resultado das integrações convergia para 400 pontos para $\mathbf{g}$ e 400 pontos para b , considerando um valor máximo para $\mathbf{g}$ sendo igual a 10 vezes o valor da velocidade mais provável, e para b sendo igual a 4 vezes o diâmetro (σ) do dímero em questão.

Neste trabalho, utilizaremos os potenciais *ab initio* mais precisos para cada caso, ou seja, o potencial definido por [4] para o dímero de Hélio, o potencial dado por [6] para o dímero de Argônio e o potencial definido por [7] para o dímero Hélio-Argônio.

Precisamos ainda de uma relação entre o ângulo de deflexão e o potencial escolhido. Como mostrado em [1, 42, 45], o ângulo de deflexão pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\psi = \frac{b}{r_m} \int_0^1 \left[1 - \left(\frac{bq}{r_m} \right) - \frac{U\left(\frac{r_m}{q}\right)}{E} \right]^{-\frac{1}{2}} dq, \quad (4.130)$$

onde E é a energia cinética adimensional, $q = \frac{r_m}{r}$, $U(r)$ é o potencial intermolecular e a relação entre ψ e χ é:

$$\chi = \arccos [-\cos(2\psi)] . \quad (4.131)$$

Ainda precisamos calcular r_m , onde este é a maior raiz da seguinte equação:

$$1 - \left(\frac{b}{r}\right)^2 - \frac{U(r)}{E} = 0. \quad (4.132)$$

Pode-se dizer que r_m é a menor distância possível entre duas partículas durante a colisão.

5 Resultados

5.1 Dados numéricos

Nossos cálculos foram feitos considerando a décima segunda ordem de aproximação no método de Chapman-Enskog [2, 42, 43], no intervalo de temperatura entre 50 K e 2273,15 K, para as frações molares de Hélio (x_1) sendo iguais a 10^{-10} ; 0,25; 0,5; 0,75 e $1 - 10^{-10}$. Utilizamos os valores 10^{-10} e $1 - 10^{-10}$ pois nossos códigos não aceitam a fração molar de um dos constituintes sendo igual a zero, pois desta maneira, em algum momento ocorre uma divisão por zero. Tais dados são relatados nas tabelas 14-19. Mesmo no caso onde temos frações molares próximas de 0 e 1, calculamos o fator de termodifusão, uma vez que mesmo com frações mínimas de um outro composto do gás, tal coeficiente continua a ter valores significativos. Porém no caso onde temos o gás puro, tal coeficiente terá valor extremamente pequeno, podendo assim ser desconsiderado.

Temperatura	μ	λ	α_T	D_{12}	Pr	Sc
K	$\mu \text{ Pa} \cdot \text{s}$	$\text{mW} / \text{m} \cdot \text{K}$	-	$10^{-5} \text{m}^2 / \text{s}$	-	-
50	4,3229	3,3777	0,09866	0,31187	0,6659	0,1424
100	8,1272	6,3438	0,19842	1,1144	0,6666	0,1498
150	12,072	9,4225	0,23933	2,2767	0,6666	0,1634
200	15,855	12,378	0,25869	3,7443	0,6665	0,1740
250	19,386	15,139	0,26886	5,4878	0,6663	0,1814
273,15	20,935	16,351	0,27191	6,3830	0,6662	0,1840
300	22,668	17,708	0,27450	7,4878	0,6661	0,1866
350	25,731	20,108	0,27761	9,7300	0,6658	0,1901
373,15	27,084	21,169	0,27851	10,847	0,6657	0,1914
400	28,608	22,365	0,27924	12,204	0,6656	0,1926
450	31,329	24,499	0,27998	14,900	0,6654	0,1944
500	33,916	26,530	0,28013	17,812	0,6652	0,1956
550	36,392	28,473	0,27991	20,933	0,6651	0,1964
600	38,770	30,340	0,27943	24,257	0,6649	0,1970
673,15	42,100	32,954	0,27842	29,479	0,6647	0,1975
700	43,283	33,883	0,27800	31,500	0,6647	0,1976
800	47,534	37,220	0,27625	39,508	0,6645	0,1977
900	51,575	40,391	0,27436	48,255	0,6644	0,1976
973,15	54,421	42,623	0,27295	55,110	0,6644	0,1974
1000	55,444	43,427	0,27243	57,720	0,6643	0,1973
1273,15	65,338	51,186	0,26726	87,096	0,6642	0,1962
1500	72,988	57,183	0,26325	115,25	0,6641	0,1951
2000	88,596	69,414	0,25538	188,74	0,6641	0,1928
2273,15	96,583	75,671	0,25157	235,25	0,6641	0,1917

Tabela 14 – Coeficientes para Hélio-Argônio com $x_1 = 10^{-10}$

Temperatura	μ	λ	α_T	D_{12}	Pr	Sc
K	$\mu \text{ Pa} \cdot \text{s}$	$\text{mW} / \text{m} \cdot \text{K}$	-	$10^{-5} \text{m}^2 / \text{s}$	-	-
50	4,7144	7,5003	0,11850	0,31172	0,4220	0,2004
100	8,7423	13,352	0,23623	1,1124	0,4396	0,2083
150	12,720	18,692	0,28322	2,2703	0,4569	0,2227
200	16,462	23,580	0,30494	3,7313	0,4687	0,2339
250	19,930	28,088	0,31610	5,4664	0,4764	0,2416
273,15	21,449	30,067	0,31939	6,3572	0,4789	0,2443
300	23,148	32,287	0,32213	7,4565	0,4813	0,2468
350	26,153	36,239	0,32537	9,6877	0,4845	0,2504
373,15	27,483	37,997	0,32627	10,799	0,4856	0,2517
400	28,982	39,987	0,32698	12,149	0,4866	0,2529
450	31,663	43,568	0,32763	14,832	0,4879	0,2546
500	34,220	47,008	0,32765	17,730	0,4887	0,2558
550	36,671	50,329	0,32726	20,836	0,4892	0,2565
600	39,032	53,545	0,32661	24,145	0,4894	0,2571
673,15	42,347	58,091	0,32535	29,342	0,4894	0,2575
700	43,528	59,718	0,32484	31,353	0,4893	0,2576
800	47,777	65,605	0,32274	39,326	0,4889	0,2576
900	51,829	71,261	0,32052	48,034	0,4883	0,2574
973,15	54,688	75,275	0,31888	54,860	0,4877	0,2571
1000	55,718	76,725	0,31827	57,460	0,4875	0,2570
1273,15	65,702	90,882	0,31231	86,715	0,4853	0,2557
1500	73,452	101,98	0,30772	114,76	0,4835	0,2544
2000	89,327	124,97	0,29872	187,98	0,4799	0,2519
2273,15	97,478	136,89	0,29438	234,33	0,4781	0,2506

Tabela 15 – Coeficientes para Hélio-Argônio com $x_1 = 0,25$

Temperatura	μ	λ	α_T	D_{12}	Pr	Sc
K	$\mu \text{ Pa} \cdot \text{s}$	$\text{mW} / \text{m} \cdot \text{K}$	-	$10^{-5} \text{m}^2 / \text{s}$	-	-
50	5,2055	13,726	0,14840	0,31150	0,3587	0,3120
100	9,4461	23,743	0,29208	1,1094	0,3763	0,3179
150	13,393	32,368	0,34738	2,2610	0,3914	0,3318
200	17,021	40,102	0,37220	3,7130	0,4015	0,3424
250	20,359	47,207	0,38461	5,4367	0,4079	0,3496
273,15	21,820	50,332	0,38818	6,3215	0,4101	0,3521
300	23,455	53,845	0,39112	7,4136	0,4120	0,3544
350	26,354	60,122	0,39448	9,6299	0,4146	0,3577
373,15	27,640	62,927	0,39537	10,734	0,4155	0,3588
400	29,092	66,111	0,39604	12,075	0,4162	0,3599
450	31,698	71,863	0,39654	14,741	0,4172	0,3613
500	34,192	77,417	0,39636	17,620	0,4178	0,3623
550	36,592	82,802	0,39574	20,706	0,4180	0,3629
600	38,911	88,041	0,39485	23,994	0,4180	0,3633
673,15	42,178	95,479	0,39324	29,159	0,4178	0,3636
700	43,345	98,149	0,39259	31,159	0,4177	0,3636
800	47,558	107,85	0,39001	39,083	0,4171	0,3635
900	51,592	117,22	0,38732	47,742	0,4163	0,3631
973,15	54,447	123,89	0,38535	54,528	0,4157	0,3628
1000	55,478	126,30	0,38463	57,113	0,4155	0,3627
1273,15	65,503	150,00	0,37757	86,209	0,4131	0,3612
1500	73,327	168,70	0,37216	114,11	0,4111	0,3599
2000	89,443	207,71	0,36161	186,97	0,4073	0,3573
2273,15	97,756	228,05	0,35652	233,11	0,4055	0,3560

Tabela 16 – Coeficientes para Hélio-Argônio com $x_1 = 0,5$

Temperatura	μ	λ	α_T	D_{12}	Pr	Sc
K	$\mu \text{ Pa} \cdot \text{s}$	$\text{mW} / \text{m} \cdot \text{K}$	-	$10^{-5} \text{m}^2 / \text{s}$	-	-
50	5,7615	24,211	0,19863	0,31114	0,3808	0,5849
100	10,070	40,762	0,38314	1,1046	0,3953	0,5759
150	13,800	54,586	0,45053	2,2466	0,4046	0,5821
200	17,147	66,899	0,47861	3,6848	0,4102	0,5880
250	20,213	78,228	0,49366	5,3918	0,4135	0,5921
273,15	21,557	83,225	0,49759	6,2680	0,4145	0,5935
300	23,066	88,855	0,50076	7,3494	0,4154	0,5948
350	25,753	98,946	0,50421	9,5442	0,4165	0,5966
373,15	26,951	103,47	0,50506	10,638	0,4168	0,5972
400	28,309	108,61	0,50563	11,966	0,4171	0,5978
450	30,756	117,93	0,50587	14,606	0,4174	0,5986
500	33,112	126,96	0,50537	17,459	0,4174	0,5991
550	35,392	135,73	0,50439	20,516	0,4173	0,5994
600	37,606	144,29	0,50314	23,775	0,4171	0,5996
673,15	40,741	156,48	0,50097	28,895	0,4167	0,5997
700	41,865	160,86	0,50012	30,877	0,4165	0,5996
800	45,940	176,82	0,49682	38,732	0,4158	0,5995
900	49,865	192,27	0,49343	47,319	0,4150	0,5992
973,15	52,656	203,31	0,49097	54,049	0,4145	0,5989
1000	53,665	207,30	0,49007	56,613	0,4143	0,5989
1273,15	63,539	246,64	0,48135	85,480	0,4123	0,5979
1500	71,304	277,82	0,47472	113,17	0,4107	0,5971
2000	87,430	343,14	0,46184	185,52	0,4077	0,5954
2273,15	95,805	377,33	0,45563	231,35	0,4063	0,5947

Tabela 17 – Coeficientes para Hélio-Argônio com $x_1 = 0,75$

Temperatura	μ	λ	α_T	D_{12}	Pr	Sc
K	$\mu \text{ Pa} \cdot \text{s}$	$\text{mW} / \text{m} \cdot \text{K}$	-	$10^{-5} \text{m}^2 / \text{s}$	-	-
50	5,8367	45,592	0,30086	0,31042	0,6648	1,9274
100	9,4370	73,783	0,55885	1,0954	0,6642	1,7662
150	12,414	97,069	0,64544	2,2202	0,6641	1,7194
200	15,082	117,93	0,68076	3,6351	0,6642	1,7012
250	17,553	137,24	0,69702	5,3140	0,6642	1,6930
273,15	18,648	145,79	0,70138	6,1757	0,6643	1,6909
300	19,885	155,45	0,70477	7,2395	0,6643	1,6893
350	22,109	172,83	0,70818	9,3988	0,6643	1,6879
373,15	23,109	180,63	0,70888	10,475	0,6644	1,6877
400	24,248	189,53	0,70922	11,782	0,6644	1,6877
450	26,316	205,68	0,70893	14,381	0,6644	1,6882
500	28,325	221,37	0,70782	17,189	0,6645	1,6891
550	30,283	236,66	0,70620	20,201	0,6645	1,6903
600	32,196	251,60	0,70429	23,410	0,6645	1,6917
673,15	34,926	272,91	0,70116	28,455	0,6646	1,6939
700	35,910	280,58	0,69997	30,408	0,6646	1,6947
800	39,496	308,58	0,69540	38,152	0,6647	1,6979
900	42,978	335,75	0,69083	46,619	0,6648	1,7010
973,15	45,468	355,19	0,68753	53,257	0,6648	1,7033
1000	46,372	362,24	0,68634	55,787	0,6648	1,7041
1273,15	55,283	431,77	0,67483	84,275	0,6649	1,7122
1500	62,372	487,08	0,66615	111,62	0,6650	1,7184
2000	77,287	603,42	0,64938	183,11	0,6651	1,7306
2273,15	85,124	664,53	0,64133	228,43	0,6652	1,7366

Tabela 18 – Coeficientes para Hélio-Argônio com $x_1 = 1 - 10^{-10}$

Temperatura (K)	$D_{\text{He}}(10^{-5}m^2/s)$	$D_{\text{Ar}}(10^{-5}m^2/s)$
50	0,79987	0,05807
100	2,6274	0,22355
150	5,2332	0,49679
200	8,5317	0,86570
250	12,472	1,3197
273,15	14,505	1,5561
300	17,021	1,8499
350	22,151	2,4506
400	27,842	3,1167
450	34,078	3,8449
500	40,844	4,6321
550	48,129	5,4754
600	55,923	6,3738
700	73,001	8,3274
800	92,018	10,482
900	112,93	12,829
1000	135,68	15,362
1500	276,14	30,627
2000	459,14	49,905

Tabela 19 – Valores da autodifusão para Hélio (potencial [4]) e Argônio (potencial [6]).

5.2 Análise de erros

Por mais que o método possua precisão alta, teremos ainda algumas fontes de incerteza, tais como o uso de colisões clássicas, onde os efeitos quânticos durante as colisões são desprezados, ou seja, consideramos que sabemos as posições finais e iniciais das partículas, ao invés de considerar funções de ondas de cada partícula, gerando assim uma incerteza de 0,3% para o intervalo de temperatura entre 150 K e 2273,15 K, e chegando a 4% entre 50 K e 150 K. Tais incertezas foram calculadas comparando nossos resultados para o caso de gases simples com os resultados dados em [4] e [6], sendo que estes consideraram os efeitos quânticos. Estes efeitos tem menor influência quando se aumenta a quantidade de Argônio na mistura, sendo que, no caso onde temos Argônio puro, o valor final sofre alteração máxima de 0,04%.

Outra fonte de incerteza é o próprio potencial *ab initio*, sendo que utilizamos o potencial de Bich [4] para colisões He-He, o potencial de Vogel [6] para as colisões Ar-Ar, e o potencial de Cybulski [7] para as colisões Hélio-Argônio. Porém, o potencial proposto por Cybulski tem menor precisão que os potenciais propostos por Bich e Vogel, sendo que a divergência entre eles é próxima a 4%, como mostram as figuras 2 e 3. Tendo a intenção de melhorar a precisão do potencial de Cybulski, introduzimos manualmente um aumento em 4% no valor do potencial de Cybulski, procurando aumentar a exatidão de nossos resultados finais. Este aumento influenciará apenas na região de maior interesse, sendo que nas outras regiões, ele não terá influência direta. Ainda assim, por não termos garantia de que o erro será reduzido ao menor possível, consideraremos que os resultados obtidos utilizando o potencial de Cybulski possuem uma incerteza de 0,6% no intervalo de temperatura entre 500 K e 2273,15 K, e 0,3% entre 50 K e 450 K, como mostram as tabelas 20 e 21.

O método de Chapman-Enskog também gera incerteza, porém, indo até a décima-segunda ordem de aproximação, reduzimos a uma incerteza máxima de 0,05%, sendo que atinge tal valor apenas no cálculo das difusões. Outra fonte de erro está no cálculo do ângulo de deflexão, para o qual utilizamos o método proposto em [1]. Contudo, como mostrado em [45], mesmo aumentando a precisão dos cálculos, os resultados não sofreram alteração, de tal forma que este erro não será considerado em nossos cálculos. Com isso, analisando as condições de cada cálculo (Temperatura e fração molar), consideraremos que a incerteza máxima de cada valor calculado será de 0,6%, sendo que para o caso onde temos Hélio e baixa temperatura, teremos 0,3% devido aos efeitos quânticos e 0,3% devido ao potencial. Já para o outro extremo, no caso onde temos Argônio em altas temperaturas, teremos uma incerteza de 0,6% devido ao potencial, sem ter influências dos efeitos quânticos.

O cálculo das divergências entre resultados presentes e os resultados de outros autores

será feito da seguinte forma:

$$Divergncia = \frac{\Delta f}{\bar{f}} = \frac{(f - f')}{\bar{f}}. \quad (5.1)$$

Nesta equação, $\bar{f}$ é apenas a média aritmética entre os valores.

Temperatura (K)	$(\mu_{Cyb} - \mu_{Bic})/\bar{\mu}$	$(\lambda_{Cyb} - \lambda_{Bic})/\bar{\lambda}$
50	0,0530%	0,0612%
100	-0,113%	-0,110%
150	-0,146%	-0,144%
200	-0,155%	-0,154%
250	-0,157%	-0,157%
273,15	-0,157%	-0,157%
300	-0,156%	-0,157%
350	-0,155%	-0,155%
400	-0,154%	-0,154%
450	-0,152%	-0,152%
500	-0,150%	-0,150%
550	-0,148%	-0,149%
600	-0,147%	-0,147%
700	-0,143%	-0,144%
800	-0,141%	-0,141%
900	-0,138%	-0,139%
1000	-0,136%	-0,136%
1500	-0,127%	-0,128%
2000	-0,122%	-0,122%

Tabela 20 – Divergência nos valores calculados para Hélio utilizando o potencial de Cybulski [7] com relação aos valores obtidos utilizando o potencial de Bich [4].

Temperatura (K)	$(\mu_{Cyb} - \mu_{Vog})/\bar{\mu}$	$(\lambda_{Cyb} - \lambda_{Vog})/\bar{\lambda}$
50	0,232%	0,231%
100	0,332%	0,331%
150	0,330%	0,331%
200	0,175%	0,178%
250	0,0308%	0,0357%
273,15	-0,0169%	-0,0112%
300	-0,0747%	-0,0683%
350	-0,161%	-0,154%
400	-0,233%	-0,226%
450	-0,289%	-0,281%
500	-0,332%	-0,325%
550	-0,369%	-0,362%
600	-0,397%	-0,391%
700	-0,443%	-0,437%
800	-0,475%	-0,470%
900	-0,499%	-0,494%
1000	-0,517%	-0,513%
1500	-0,564%	-0,562%
2000	-0,585%	-0,583%

Tabela 21 – Divergência nos valores calculados para Argônio utilizando o potencial de Cybulski [7] com relação aos valores obtidos utilizando o potencial de Vogel [6].

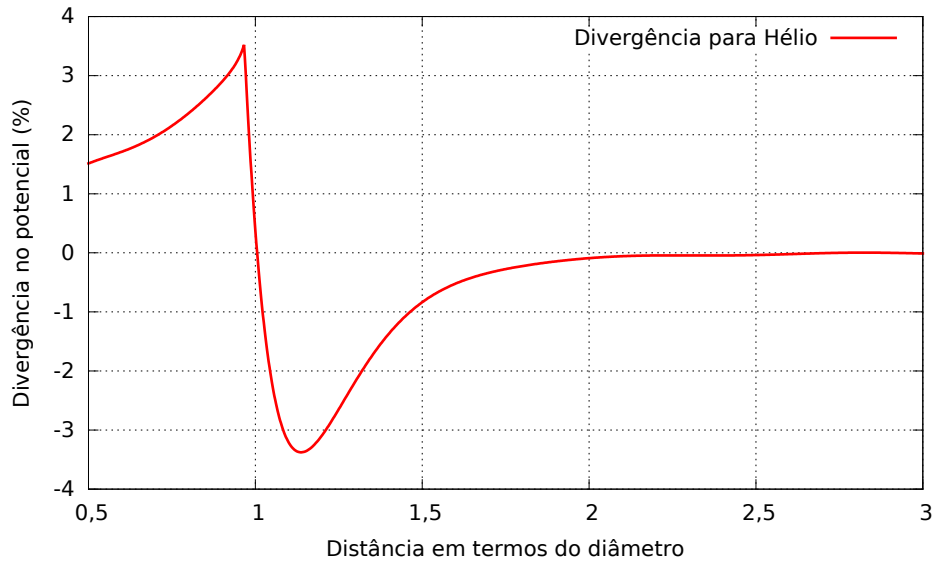


Figura 2 – Divergência entre os potenciais de Bich [4] e Cybulski [7] para Hélio $\Delta U = U_{Bic} - U_{Cyb}$

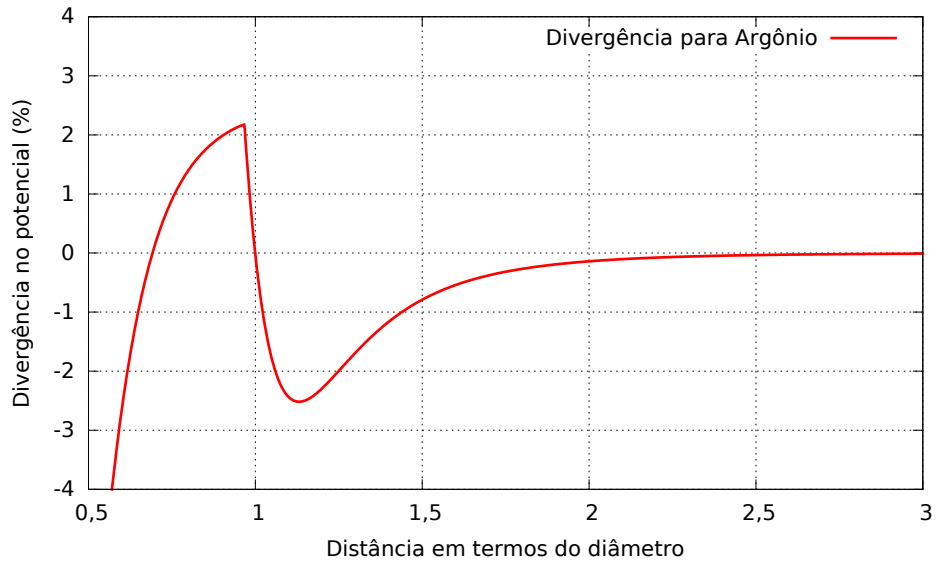


Figura 3 – Divergência entre os potenciais de Vogel [6] e Cybulski [7] para Argônio $\Delta U = U_{Vog} - U_{Cyb}$

O que chamamos de diâmetro (σ) na verdade equivale ao ponto onde o potencial intermolecular é igual a zero, ou seja, no momento em que a energia de repulsão passa a ter maior valor do que a energia de atração.

5.3 Comparações

5.3.1 Dados Teóricos e Semiempíricos

Tais coeficientes já foram calculados por Sharipov [35] , porém apenas para $T = 300$ K e utilizando Simulação Direta de Monte Carlo , garantindo uma precisão de 0,5%. Song [33][40] levou em conta os efeitos quânticos durante as colisões e fez os cálculos para várias misturas binárias, porém tais coeficientes foram obtidos de maneira fora do comum, onde os coeficientes para misturas foram calculados com base nos coeficientes para gases simples, de forma que tais resultados contêm uma grande incerteza. Bich e Vogel [4][6] consideraram também os efeitos quânticos e possuem o potencial com maior precisão conhecido até o momento, porém seus potenciais e resultados são apenas para gases únicos. Kestin [26] fez os cálculos para gases simples e misturas, obtendo dados semiempíricos, porém com uma incerteza próxima a 3% para o fator de termodifusão, 1% para a difusão, 0,4% para viscosidade e 0,7% para a condutividade térmica.

As tabelas 22-28 mostram as divergências dos valores obtidos neste trabalho, para mistura, com os valores obtidos pelos autores citados acima.

$\Delta\mu/\mu$			
x_1	Sharipov [35]	Song [33]	Kestin [26]
0,25	0,31%	0,09%	0,79%
0,5	0,32%	-0,15%	0,91%
0,75	0,49%	-0,04%	1,01%

Tabela 22 – Divergências dos valores obtidos para viscosidade (μ Pa · s) com relação a outros autores para $T = 300$ K ($\Delta\mu = \mu - \mu_{Outros}$)

$\Delta\lambda/\lambda$			
x_1	Sharipov [35]	Song [33]	Kestin [26]
0,25	0,96%	-1,53%	1,30%
0,5	0,91%	-1,63%	0,95%
0,75	0,87%	-0,64%	0,48%

Tabela 23 – Divergências dos valores obtidos para condutividade térmica ($mW/m \cdot K$) com relação a outros autores para $T = 300$ K ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{Outros}$)

$\Delta\alpha_T/\alpha_T$			
x_1	Sharipov [35]	Song [40]	Kestin [26]
0,25	0,02%	-	-2,43%
0,5	-1,60%	0,76%	-1,19%
0,75	-2,44%	-	0,37%

Tabela 24 – Divergências dos valores obtidos para o fator de termodifusão com relação a outros autores para $T = 300$ K ($\Delta\alpha_T = \alpha_T - \alpha_{T_{Outros}}$)

$\Delta D_{12}/D_{12}$		
x_1	Song [40]	Kestin [26]
0,25	-	-2,43%
0,5	0,76%	-1,19%
0,75	-	0,37%

Tabela 25 – Divergências dos valores obtidos da difusão com relação a outros autores para $T = 300$ K ($\Delta D_{12} = D_{12} - D_{12Outros}$)

$\Delta D/D$	
Gás	Kestin [26]
Hélio	-6,69%
Argônio	0,59%

Tabela 26 – Divergências dos valores obtidos da autodifusão com relação ao resultados de Kestin para $T = 300$ K ($\Delta D = D - D_{Outros}$)

Vemos que na tabela 26, a divergência na autodifusão do Hélio puro, comparado com Kestin, é muito alta. Isto provavelmente se dá pelo fato de que Kestin calcula a autodifusão considerando a mistura $^3He - ^4He$, ou seja, a difusão calculada por ele está relacionada à pequena quantia do isótopo de Hélio dentro do gás. Podemos dizer então que o valor dado por ele não é realmente o valor da autodifusão.

$\Delta f/f$				
Hélio	Sharipov [35]	Bich [4]	Song [33]	Kestin [26]
Viscosidade	0,13%	0,13%	1,43%	0,78%
Cond. Térm.	0,04%	0,13%	1,44%	0,77%

Tabela 27 – Divergências dos coeficientes obtidos para Hélio com relação a outros autores utilizando $T = 300$ K ($\Delta f = f - f_{Outros}$)

$\Delta f/f$				
Argônio	Sharipov [35]	Vogel [6]	Song [33]	Kestin [26]
Viscosidade	0,06%	<0,01%	0,46%	0,71%
Cond. Térm.	0,18%	<0,01%	0,46%	0,69%

Tabela 28 – Divergências dos coeficientes obtidos para Argônio com relação a outros autores utilizando $T = 300$ K ($\Delta f = f - f_{Outros}$)

Como podemos analisar, nossos valores para viscosidade considerando a mistura Hélio-Argônio ficaram a menos de 0,5% dos valores de [35], confirmando sua precisão, -0,15% para os valores de [33] e próximo a 1% para os valores de [26], ficando 0,6% acima da incerteza esperada por ele. Para os valores da condutividade térmica, ficamos a 0,96% dos valores de [35] e 1,3% dos valores de [26], tendo divergências relativamente altas com relação aos valores obtidos por tais autores. Já para o fator de termodifusão ficamos a

-2,4% dos valores de [35], 0,76% dos valores de [40] e a -2,4% dos valores de [26], ficando dentro da incerteza de 3% prevista por ele.

Considerando agora gases únicos, nossas divergências na viscosidade para Hélio ficaram próximas a 0,13% dos dados de [35], confirmando a incerteza prevista por ele, 0,13% dos dados de [4], confirmando nossa incerteza uma vez que tais valores são os mais precisos até o momento. Tivemos uma divergência de 0,78% para os valores de [26], acima da incerteza esperada, porém, ao se considerar a soma da nossa incerteza com a do autor, os resultados permanecem dentro da incerteza máxima. Para a condutividade térmica ficamos a 0,04% dos valores obtidos por [35], 0,13% dos valores de [4], ficando abaixo da incerteza prevista pelos dois autores e a 0,77% dos valores de [26], próxima a incerteza de 0,7% prevista por ele.

Para Argônio, todos os coeficientes ficaram abaixo da incerteza esperada por [35] e [6] e ficando a 0,7% dos valores calculados por [26], coincidindo com a incerteza proposta por Sharipov sobre os dados de Kestin.

Os valores calculados por [33] para a condutividade térmica de Hélio-Argônio e os valores para os dois coeficientes para He chegaram a 1,6%, tendo assim uma divergência alta com relação aos nossos valores e a valores de outros autores. Porém, para a viscosidade da mistura Hélio-Argônio e para os coeficientes de Ar ficaram abaixo de 0,5%, demonstrando que em tal caso o método utilizado por eles pode ser aplicado para calcular tais coeficientes mesmo necessitando uma precisão alta.

Tal análise foi feita apenas para os valores obtidos com $T = 300$ K. Foi feito também a análise para as outras temperaturas, como mostra os gráficos de 4-15

5.3.2 Dados Experimentais

Compararemos agora nossos resultados com alguns resultados experimentais. Tal comparação é feita nas tabelas 29 e 30:

$\Delta\mu/\mu$		
Temperatura (K)	Berg [25]	Evers [21]
293,15	-	-0,204%
298,15	-0,126%	-
Incertezas	0,032%	0,4%

Tabela 29 – Divergência entre os valores obtidos para viscosidade e alguns resultados experimentais para o gás Hélio

5.3.3 Viscosidade

Listaremos alguns gráficos comparando nossos resultados para viscosidade aos resultados mais precisos até o momento.

$\Delta\mu/\mu$				
Temperatura (K)	Berg [25]	Vogel [24]	Evers [21]	May [22]
293,15	-	-	-0,400%	-
298,15	-0,016%	-	-	0,124%
350,34	-	-0,024%	-	-
565,36	-	-0,095%	-	-
681,82	-	-0,007%	-	-
Incertezas	0,032%	0,15%	0,4%	0,084%

Tabela 30 – Divergência entre os valores obtidos para viscosidade e alguns resultados experimentais para o gás Argônio

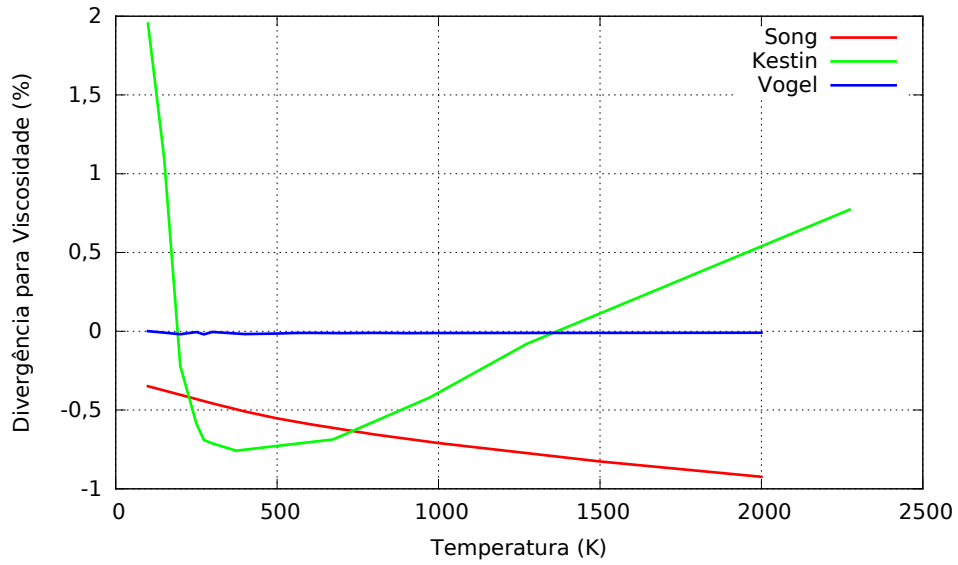


Figura 4 – Divergência entre nossos valores para viscosidade com relação a Song, Kestin e Vogel utilizando $x_1 = 10^{-10}$ ($\Delta\mu = \mu - \mu_{Outros}$)

Podemos observar que para o caso próximo à Argônio puro, a divergência com os resultados de Vogel [6] é muito próxima de zero, o que mostra que nossos resultados podem ser considerados como confiáveis, uma vez que os resultados de tal autor são considerados como sendo os mais precisos até o momento. Com relação aos dados de Kestin [26], a divergência é maior do que a soma das incertezas dos resultados presentes e dos resultados dados por ele. A divergência com os resultados de Song [33] são maiores do que nossa incerteza.

Para o caso de $x_1 = 0,25$, notamos que novamente a divergência com os resultados dados em [26] é maior do que a incerteza total. Neste caso, a divergência com os resultados de [33] permanecem dentro da nossa incerteza.

Para $x_1 = 0,5$, novamente temos alta divergência com os resultados de [26] e os resultados de [33] permanecem dentro de nossa incerteza.

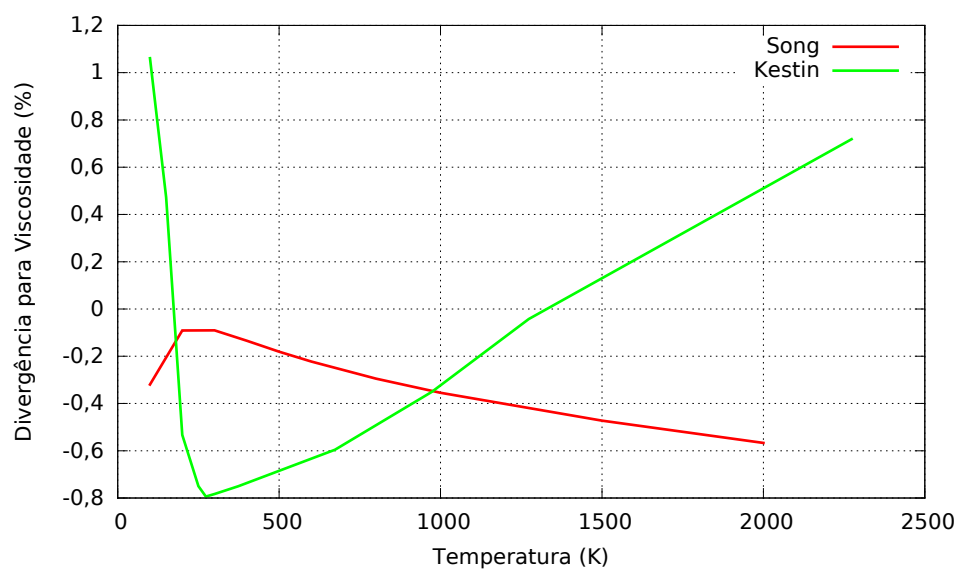


Figura 5 – Divergência entre os valores obtidos para viscosidade com relação a Song e Kestin utilizando $x_1 = 0,25$ ($\Delta\mu = \mu - \mu_{Outros}$)

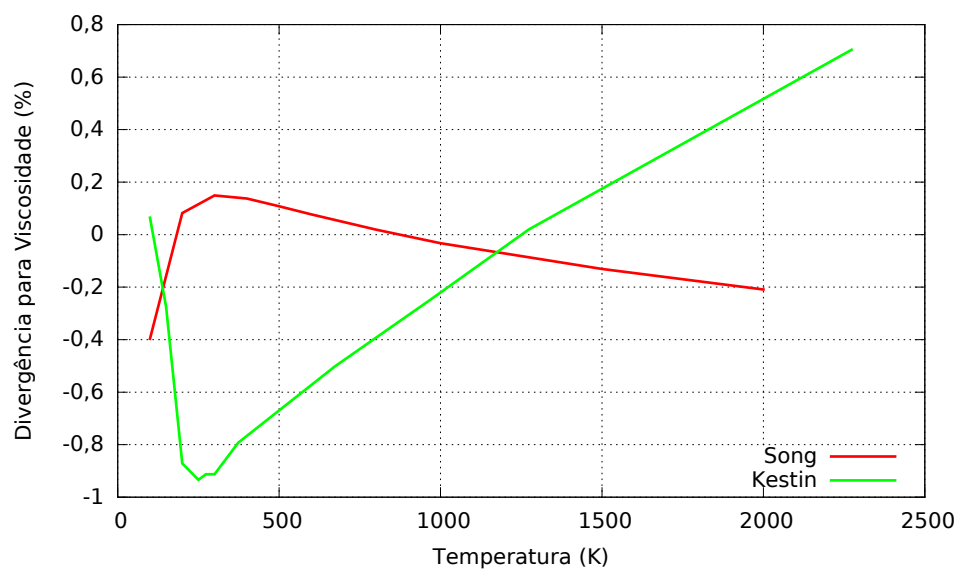


Figura 6 – Divergência entre os valores obtidos para viscosidade com relação a Song e Kestin utilizando $x_1 = 0,5$ ($\Delta\mu = \mu - \mu_{Outros}$)

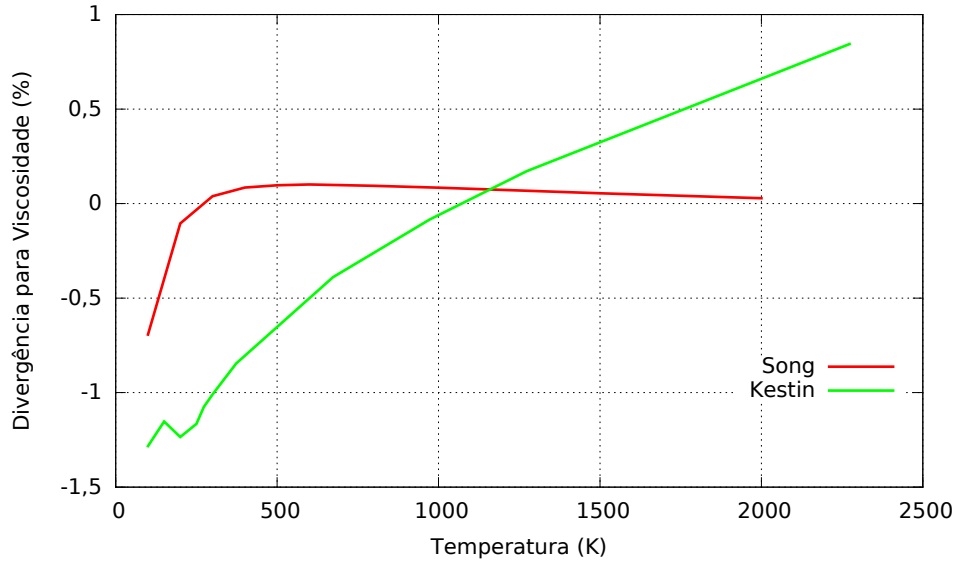


Figura 7 – Divergência entre os valores obtidos para viscosidade com relação a Song e Kestin utilizando $x_1 = 0,75$ ($\Delta\mu = \mu - \mu_{Outros}$)

Para $x_1 = 0,75$, as divergências se mantêm da mesma forma.

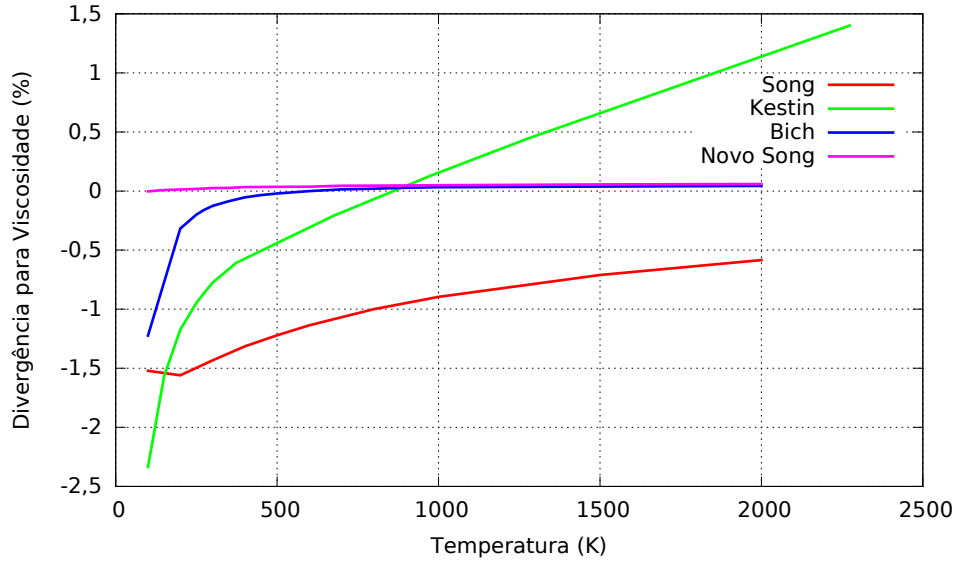


Figura 8 – Divergência entre os valores obtidos para viscosidade com relação a Song, Kestin e Bich utilizando $x_1 = 1 - 10^{-10}$ ($\Delta\mu = \mu - \mu_{Outros}$)

Para o caso próximo à Hélio puro, notamos que a divergência com relação aos dados de Bich [4] são próximas a zero no caso onde a temperatura é maior do que 500 K. Porém, para o caso onde a temperatura é próxima a 100 K, os resultados divergem em torno de 1,3%, sendo esta devido aos efeitos quânticos. Com relação aos resultados dados em [36], a incerteza se mantém muito pequena.

5.3.4 Condutividade Térmica

Listaremos alguns gráficos comparando nossos resultados para a condutividade térmica aos resultados mais precisos até o momento.

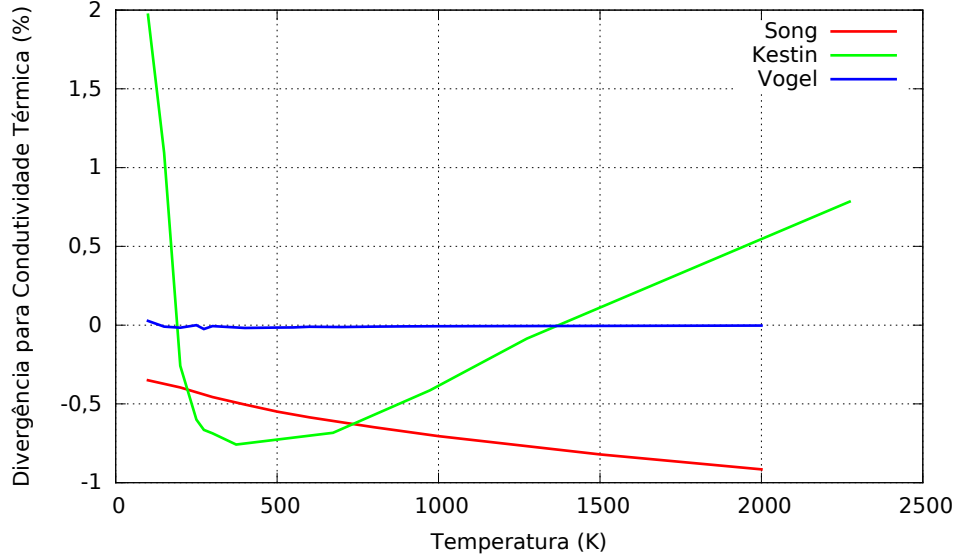


Figura 9 – Divergência entre os valores obtidos para Condutividade Térmica com relação a Song, Kestin e Vogel utilizando $x_1 = 10^{-10}$ ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{Outros}$)

Para o caso próximo à Argônio puro, da mesma forma que para a viscosidade, a divergência com relação aos resultados dados em [6] é muito próxima a zero. Para os resultados dados em [26] e [33], os resultados tem divergência maior do que a incerteza proposta.

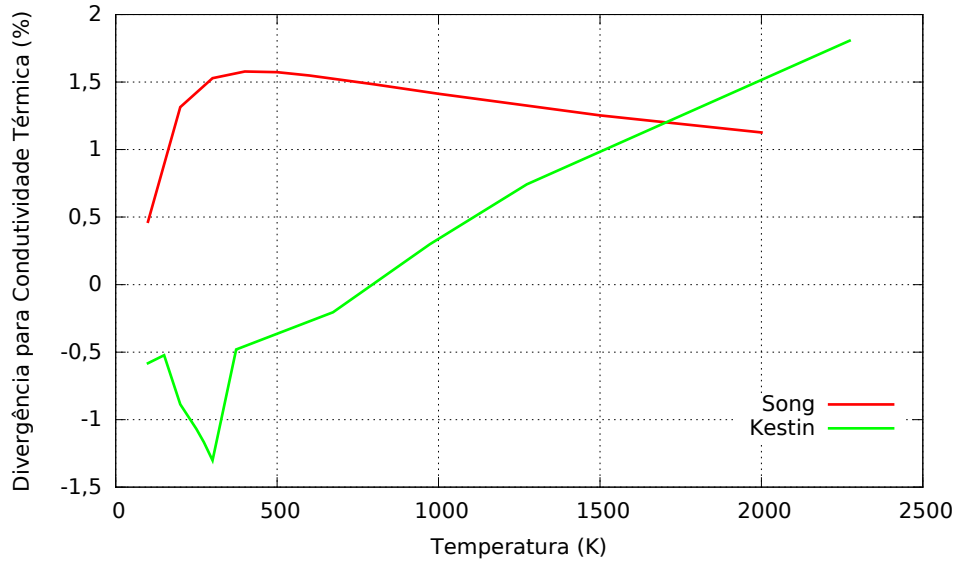


Figura 10 – Divergência entre os valores obtidos para Condutividade Térmica com relação a Song e Kestin utilizando $x_1 = 0,25$ ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{Outros}$)

Para $x_1 = 0,25$, tanto [26], tanto [33] se mantêm fora da incerteza proposta.

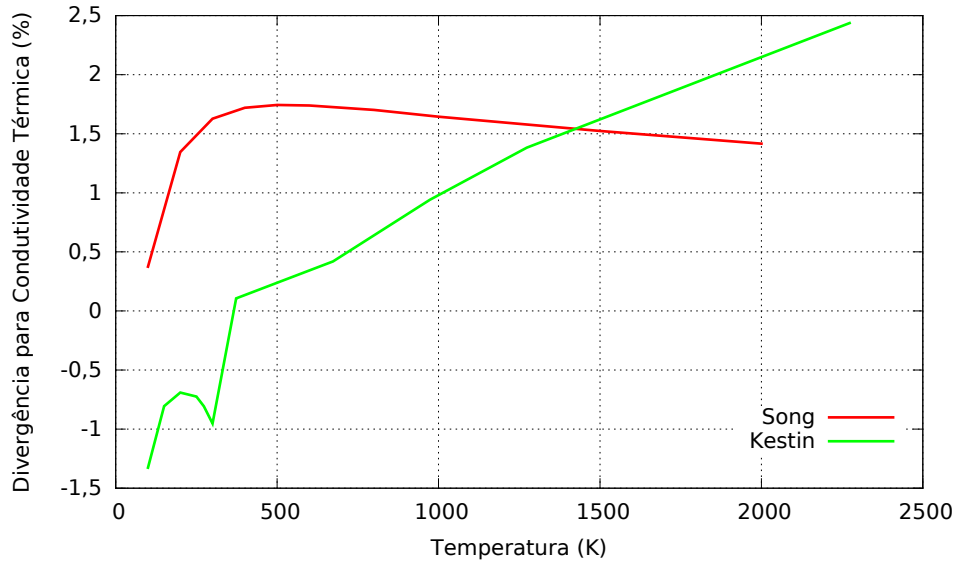


Figura 11 – Divergência entre os valores obtidos para Condutividade Térmica com relação a Song e Kestin utilizando $x_1 = 0,5$ ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{Outros}$)

Para $x_1 = 0,5$ e $x_1 = 0,75$, temos o mesmo caso.

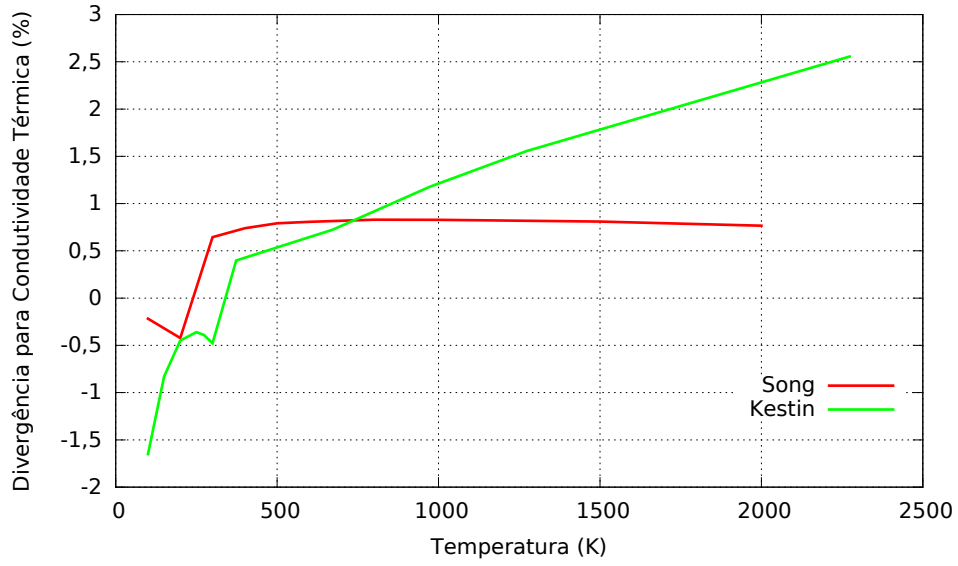


Figura 12 – Divergência entre os valores obtidos para Condutividade Térmica com relação a Song e Kestin utilizando $x_1 = 0,75$ ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{Outros}$)

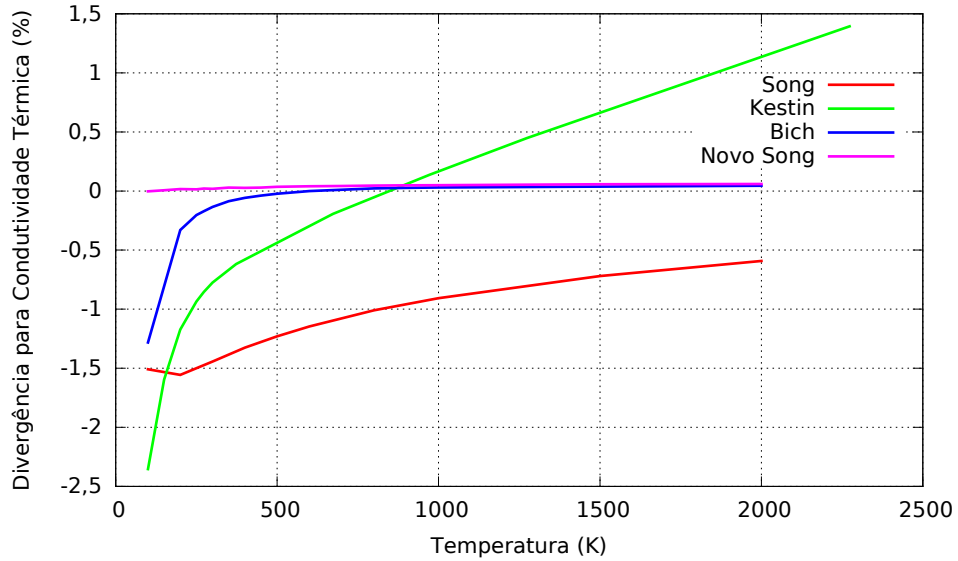


Figura 13 – Divergência entre os valores obtidos para Condutividade Térmica com relação a Song, Kestin e Bich utilizando $x_1 = 1 - 10^{-10}$ ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{Outros}$)

Para o caso próximo à Hélio puro, a divergência com os resultados dados em [4] é muito pequena para o caso onde a temperatura é maior do que 500 K, chegando a 1,3% para $T = 100$ K. Isto ocorre devido ao fato de que não consideramos os efeitos quânticos durante as colisões. Novamente os resultados dados em [26] e [33] se mantêm fora da incerteza proposta. A divergência com os resultados dados em [36] é muito próxima a zero.

5.3.5 Difusão e Termodifusão

Listaremos agora os gráficos das divergências para os resultados do coeficiente de Difusão e fator de Termodifusão.

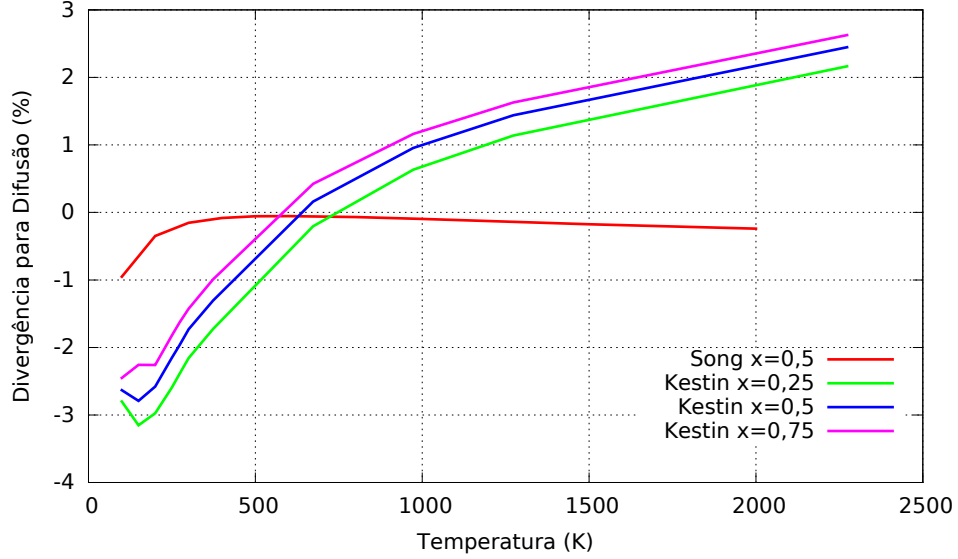


Figura 14 – Divergência entre os valores obtidos para Difusão com relação a Song e Kestin ($\Delta D_{12} = D_{12} - D_{12_{Outros}}$)

Para temperaturas maiores do que 300 K, a divergência com os resultados de Song [40] para o coeficiente de Difusão fica dentro da nossa incerteza. No intervalo entre 500 K e 1000 K, os resultados dados em [26] permanecem dentro da incerteza dado por ele de 1 %.

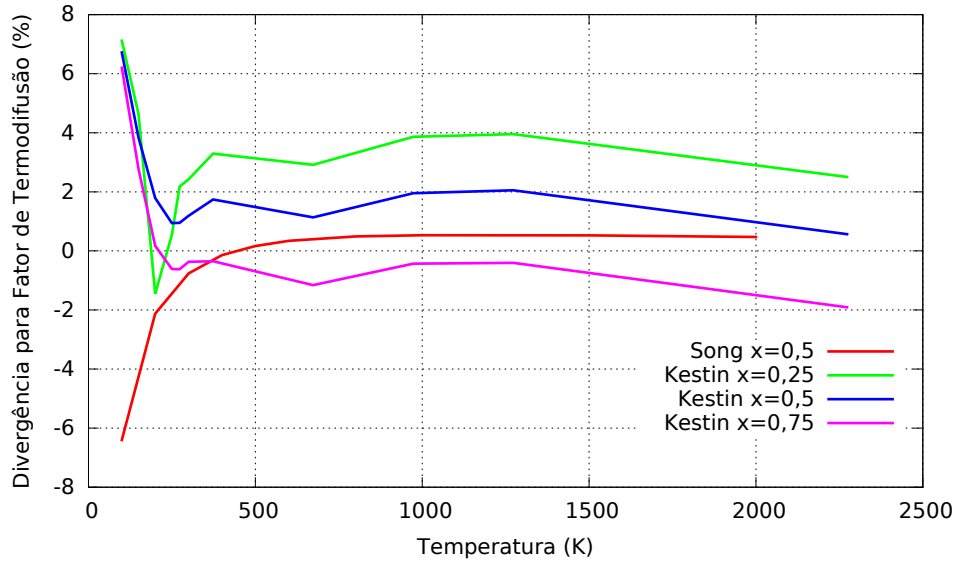


Figura 15 – Divergência entre os valores obtidos para o fator de Termodifusão com relação a Song e Kestin ($\Delta \alpha_T = \alpha_T - \alpha_{T_{Outros}}$)

Para o fator de Termodifusão, a divergência com os resultados dados em [40] se mantêm dentro da nossa incerteza para o intervalo de 400 K até 2000 K. Para temperaturas maiores do que 250 K, os resultados dados em [26] se mantêm dentro da soma das incertezas.

Podemos observar que na maioria dos gráficos, a comparação com os resultados dados por Kestin possuem “picos” em temperaturas baixas. Isso provavelmente ocorre devido ao fato de que Kestin utiliza fórmulas de interpolação distintas para intervalos de temperaturas diferentes. Nos pontos onde o resultado calculado se encontra próximo a estes pontos de mudança de fórmula, esses “picos” aparecem.

5.4 Números de Prandtl e Schmidt

Aproveitando nossos cálculos, decidimos calcular o número de Prandtl e o número de Schmidt utilizando os coeficientes calculados neste trabalho, como mostram os gráficos 16, 17, 18 e 19:

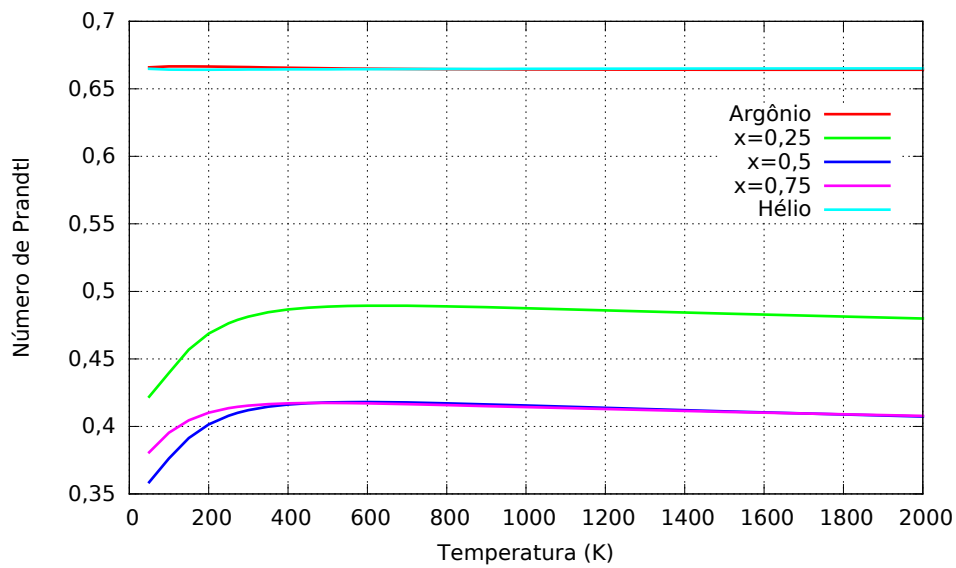


Figura 16 – Número de Prandtl em termos da temperatura

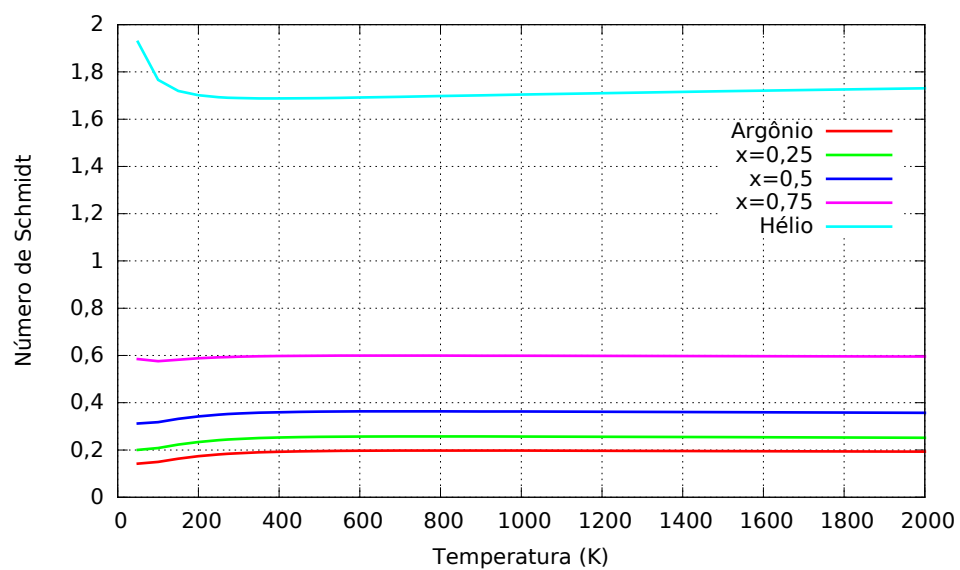


Figura 17 – Número de Schmidt em termos da temperatura

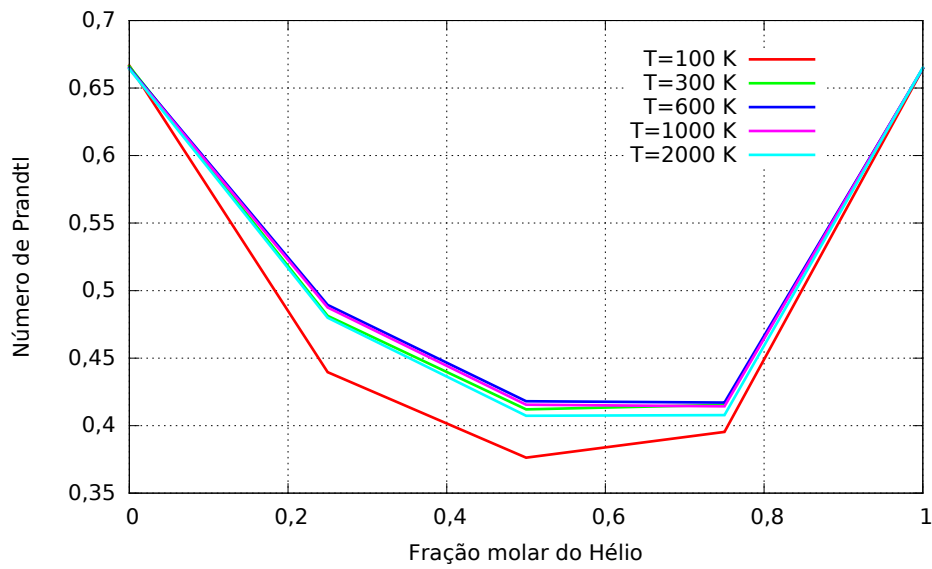


Figura 18 – Número de Prandtl em termos de x_1

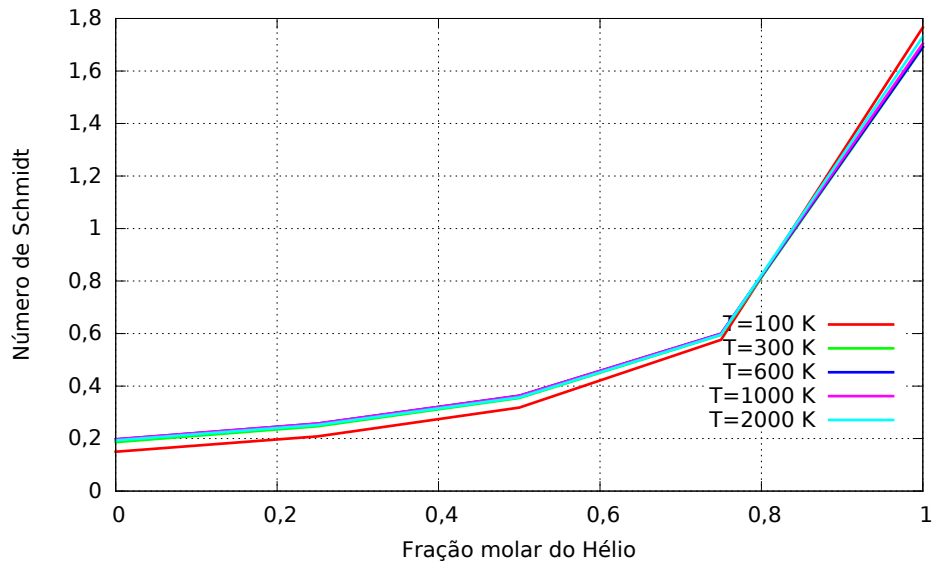


Figura 19 – Número de Schmidt em termos de x_1

Podemos observar que, no caso onde temos um gás puro, o número de Prandtl fica sempre muito próximo a 0,66, confirmando que tal número praticamente não depende da temperatura tendo valor sempre próximo a $2/3$ para gases monoatômicos. Já no caso onde temos uma mistura, o número de Prandtl fica abaixo de $2/3$, porém ainda tem fraca dependência com a temperatura.

Já para o número de Schmidt, notamos que, ao contrário do Número de Prandtl, mesmo para os dois casos onde o gás é praticamente único, os resultados são diferentes. Isso se deve ao fato de que tal valor depende da difusão binária, sendo que, para o caso onde o gás é praticamente único, o valor da difusão usado está relacionado à pequena

quantia do outro composto que ainda existe dentro da mistura. Caso fosse usado o valor da autodifusão, o valor final teria baixa dependência com a espécie utilizada, como mostra o gráfico 20, ficando próximo ao valor estipulado por [43]. Notamos ainda que, mesmo tendo alta dependência com a fração molar, este número também tem baixa dependência com relação a temperatura.

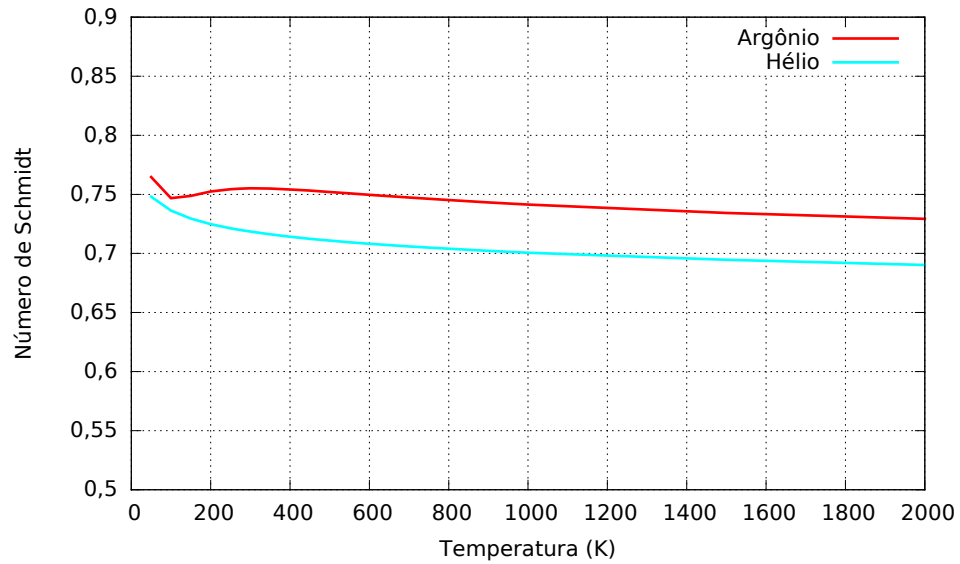


Figura 20 – Número de Schmidt para o caso de gás único considerando autodifusão

6 Conclusão

Ao longo deste trabalho, estudamos uma forma de se calcular os coeficientes de transporte de uma mistura de gases por um método que permita uma incerteza máxima de 0,6%. Tendo isto como objetivo, procuramos métodos que não necessitassem de grande esforço computacional para a resolução de nossos problemas, como no cálculo dos ângulos de espalhamento e das integrais de colisões citados em [1] ou na resolução das integrais colchete escritas em forma de somatórios dadas em [30, 31]. Algo importante a se comentar é o fato de que a incerteza de tais métodos é algumas ordens de grandeza menor do que a incerteza devido aos potenciais escolhidos.

Além disso, utilizamos do método de Chapman-Enskog para a resolução da equação cinética, indo até a 12^a ordem de aproximação, obtendo uma incerteza máxima de 0,05%, aparecendo apenas no cálculo das difusões. Desta forma, o esforço computacional foi reduzido mais ainda, fazendo com que o tempo de cálculo não fosse maior do que 3 horas.

Importante citar que o método aplicado neste trabalho serve para qualquer tipo de potencial intermolecular, sendo ele esferas rígidas, Lennard-Jones, etc. A maior restrição de tal método está no fato de que o gás escolhido tem que ser monoatômico, de forma que as moléculas possuem apenas velocidade de translação.

Após a escolha do método e construção do código, finalmente inserimos o potencial *ab initio* nas integrais omega do método de Chapman-Enskog, podendo assim calcular os coeficientes de transporte para a mistura Hélio-Argônio em um amplo intervalo de temperatura.

7 Trabalhos futuros

Iremos agora definir algumas sugestões de trabalhos futuros. Primeiramente, podemos analisar outras misturas binárias de gases monoatômicos que possuam interação descrita pelo potencial *ab initio*, tais como Neônio ou Criptônio, podendo ser estendido ao caso de misturas ternárias, ainda considerando apenas colisões binárias. Pode-se também considerar o espalhamento quântico durante as colisões intermoleculares, obtendo assim resultados com maior precisão para o caso de moléculas com massa pequena e temperatura baixa. Além disso, podemos calcular outros coeficientes do gás, por exemplo, o segundo coeficiente virial.

Estes cálculos seriam uma expansão do trabalho atual, onde iríamos apenas aumentar o número de misturas estudadas além de aumentar a precisão dos resultados, já que grande parte da nossa incerteza vem do fato de que não consideramos os efeitos quânticos neste trabalho. Com isso, a principal fonte de incerteza de nossos cálculos seria apenas o potencial intermolecular, já que estamos presos no caso do potencial para as misturas. Caso potenciais mais precisos sejam apresentados, nossa estariamos sujeitos apenas ao erro do método, que pode ser facilmente corrigido aumentando o número de ordens de aproximação.

Resultados deste nível seriam de grande interesse na área de metrologia e microfluidos, sendo que quanto maior a precisão destes resultados, melhor seria a calibração de seus equipamentos.

Referências

- [1] F Sharipov and G Bertoldo. Numerical solution of the linearized boltzmann equation for an arbitrary intermolecular potential. *J. Comp. Phys.*, 228(9):3345–3357, 2009.
- [2] S Chapman and T G Cowling. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. University Press, Cambridge, 1952.
- [3] R Hellmann, E Bich, and E Vogel. Ab initio potential energy curve for the helium atom pair and thermophysical properties of dilute helium gas. I. Helium-helium interatomic potential. *Mol. Phys.*, 105(23-24):3013–3023, 2007.
- [4] E Bich, R Hellmann, and E Vogel. Ab initio potential energy curve for the helium atom pair and thermophysical properties of the dilute helium gas. II. Thermophysical standard values for low-density helium. *Mol. Phys.*, 105(23-24):3035–3049, 2007.
- [5] B Jäger, R Hellmann, E Bich, and E Vogel. Ab initio pair potential energy curve for the argon atom pair and thermophysical properties of the dilute argon gas. I. Argon-argon interatomic potential and rovibrational spectra. *Mol. Phys.*, 107(20):2181–2188, 2009. correction in 108, (105) 2010.
- [6] E Vogel, B Jaeger, R Hellmann, and E Bich. Ab initio pair potential energy curve for the argon atom pair and thermophysical properties for the dilute argon gas. II. Thermophysical properties for low-density argon. *Mol. Phys.*, 108(24):3335–3352, 2010.
- [7] S M Cybulski and R R Toczyłowski. Ground state potential energy curves for He₂, Ne₂, Ar₂, He-Ne, He-Ar, and Ne-Ar: A coupled-cluster study. *J. Chem. Phys.*, 111(23):10520–10528, 1999.
- [8] R A Aziz and H H Chen. An accurate intermolecular potential for argon. *J. Chem. Phys.*, 67(12):5719–5726, 1977.
- [9] T Korona, H L Williams, R Bukowski, B Jeziorski, and K Szalewicz. Helium dimer potential from symmetry-adapted perturbation theory calculations using large Gaussian geminal and orbital basis sets. *J. Chem. Phys.*, 106:5109–5122, 1997.
- [10] AR Janzen and RA Aziz. An accurate potential energy curve for helium based on ab initio calculations. *J. Chem. Phys.*, 107(3):914–919, 1997.
- [11] J. J. Hurly and M. R. Moldover. Ab initio values of the thermophysical properties of helium as standards. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 105(5):667–688, 2000.

- [12] J. J. Hurly and J. B. Mehl. ⁴He thermophysical properties: New ab initio calculations. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 112:75–94, 2007.
- [13] M Jeziorska, W Cencek, K Patkowski, B Jeziorski, and K Szalewicz. Pair potential for helium from symmetry-adapted perturbation theory calculations and from supermolecular data. *J. Chem. Phys.*, 127:124303, 2007.
- [14] W Cencek, M Przybytek, J Komasa, J B Mehl, B Jeziorski, and K Szalewicz. Effects of adiabatic, relativistic, and quantum electrodynamics interactions on the pair potential and thermophysical properties of helium. *J. Chem. Phys.*, 136(22):224303, 2012.
- [15] P Slavíček, R Kalus, P Paška, I Odvárková, P Hobza, and A Maliževský. State-of-the-art correlated ab initio potential energy curves for heavy rare gas dimers: Ar₂, Kr₂, and Xe₂. *J. Chem. Phys.*, 119(4):2102–2119, 2003.
- [16] A E Nasrabad and R Laghaei. Computational studies on thermodynamic properties, effective diameters, and free volume of argon using an ab initio potential. *J. Chem. Phys.*, 125(8):084510, 2006.
- [17] K Patkowski and K Szalewicz. Argon pair potential at basis set and excitation limits. *J. Chem. Phys.*, 133:094304, 2010.
- [18] J L Cacheiro, B Fernandez, D Marchesan, S Coriani, C Hattig, and A Rizzo. Coupled cluster calculations of the ground state potential and interaction induced electric properties of the mixed dimers of helium, neon and argon. *Mol. Phys.*, 102(1):101–110, 2004.
- [19] J Kestin and W Leidenfrost. The viscosity of helium. *Physica*, 25(22):537–555, 1959.
- [20] J Wilhelm and E Vogel. Viscosity measurements on gaseous argon, krypton, and propane. *Int. J. of Thermophys.*, 21(2):301–318, 2000.
- [21] C Evers, HW Lösch, and W Wagner. An absolute viscometer-densimeter and measurements of the viscosity of nitrogen, methane, helium, neon, argon, and krypton over a wide range of density and temperature. *Int. J. Thermophysics*, 23(6):1411–1439, 2002.
- [22] W F May, M R Moldover, R F Berg, and J J Hurly. Transport properties of argon at zero density from viscosity-ratio measurements. *Metrologia*, 43:247–258, 2006. erratum: *Metrologia* 43, (183) 2006.
- [23] D Seibt, S Herrmann, E Vogel, E Bich, and E Hassel. Simultaneous measurements on helium and nitrogen with a newly designed viscometer-densimeter over a wide range of temperature and pressure. *J. Chem. Eng. Data*, 54(9):2626–2637, 2009.

- [24] E Vogel. Reference viscosity of argon at low density in the temperature range from 290k to 680k. *Int. J. Thermophys.*, 31(3):447–461, 2010.
- [25] R F Berg and W C Burton. Noble gas viscosities at 25°C. *Mol. Phys.*, 111(2):195–199, 2013.
- [26] J Kestin, K Knierim, E A Mason, B Najafi, S T Ro, and M Waldman. Equilibrium and transport properties of the noble gases and their mixture at low densities. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13(1):229–303, 1984.
- [27] R A Aziz. A highly accurate interatomic potential for argon. *J. Chem. Phys.*, 99(6):4518–4525, 1993.
- [28] R A Aziz and M R Moldover. *ab initio* calculations for helium: A standard for transport property measurement. *Physical Review Letters*, 74(9):1586–1589, 1995.
- [29] E. L. Tipton, R. V. Thompson, and S. K. Loyalka. Chapman-Enskog solutions to arbitrary order in Sonine polynomials II: Viscosity in a binary, rigid-sphere, gas mixture. *Eur. J. Mech. B-Fluids*, 28(3):335–352, 2009.
- [30] R. V. Thompson, E. L. Tipton, and S. K. Loyalka. Chapman-Enskog solutions to arbitrary order in sonine polynomials IV: Summational expressions for the diffusion- and thermal conductivity-related bracket integrals. *Eur. J. Mech. B-Fluids*, 28(6):695–721, 2009.
- [31] R. V. Thompson, E. L. Tipton, and S. K. Loyalka. Chapman-Enskog solutions to arbitrary order in Sonine polynomials V: Summational expressions for the viscosity-related bracket integrals. *Eur. J. Mech. B-Fluids*, 29(2):153–179, 2010.
- [32] J B Mehl. Ab initio properties of gaseous helium. *C. R. Phys.*, 10(9):859–865, 2009.
- [33] B Song, X Wang, J Wu, and Z Liu. Prediction of transport properties of pure noble gases and some of their binary mixtures by ab initio calculations. *Fluid Phase Equilibria*, 290:55–62, 2010.
- [34] E Bich, R Hellmann, and E Vogel. Ab initio potential energy curve for the neon atom pair and thermophysical properties for the dilute neon gas. II. Thermophysical properties for low-density neon. *Mol. Phys.*, 106(6):813–825, 2008.
- [35] F Sharipov and J L Strapasson. *Ab initio* simulation of transport phenomena in rarefied gases. *Phys. Rev. E*, 86(3):031130, 2012.
- [36] B Song, X Wang, K Kang, and Z Liu. Highly accurate transport properties of Helium-4, Helium-3, and their binary mixtures by *ab initio* potential. *Cryogenics*, 61:1–7, 2014.

- [37] OI Dodulad, Yu Yu Kloss, DO Savichkin, and FG Tcheremissine. Knudsen pumps modeling with lennard-jones and ab initio intermolecular potentials. *Vacuum*, 109:360–367, 2014.
- [38] MJ Assael, M Dix, A Lucas, and WA Wakeham. Absolute determination of the thermal-conductivity of the noble-gases and 2 of their binary-mixtures as a function of density. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 77(2):439–464, 1981.
- [39] E. L. Tipton, R. V. Tompson, and S. K. Loyalka. Chapman-Enskog solutions to arbitrary order in Sonine polynomials III: Diffusion, thermal diffusion, and thermal conductivity in a binary, rigid-sphere, gas mixture. *Eur. J. Mech. B-Fluids*, 28(3):353–386, 2009.
- [40] B Song, X Wang, J Wu, and Z Liu. Calculations of the thermophysical properties of binary mixtures of noble gases at low density from ab initio potentials. *Mol. Phys.*, 109(12):1607–1615, 2011.
- [41] B Song, X Wang, and Z Liu. Thermal conductivity of pure noble gases at low density from ab initio Prandtl number. *Int. J. Thermophys.*, 34(3):402–411, 2013.
- [42] J H Ferziger and H G Kaper. *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1972.
- [43] J O Hirschfelder, C F Curtiss, and R B Bird. *The Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, 1954.
- [44] L A Viehland, A R Janzen, and R A Aziz. High approximations to the transport properties of pure atomic gases. *J. Chem. Phys.*, 102:5444–5450, 1995.
- [45] SU Kim and CW Monroe. High-accuracy calculations of sixteen collision integrals for Lennard-Jones (12-6) gases and their interpolation to parameterize neon, argon, and krypton. *J. Comp. Phys.*, 273:358–373, 2014.