

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

PROCESSOS DE TRANSPORTE EM MISTURAS GASOSAS: FORMAS EX
PLÍCITAS DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO ORDINÁRIA E VISCOSIDADE

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CA
TARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRÁU DE "MESTRE EM CIÊNCIAS".

SÔNIA MAGALHÃES DOS SANTOS

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
SETEMBRO - 1977

PROCESSOS DE TRANSPORTE EM MISTURAS GASOSAS: FORMAS EXPLÍCITAS DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO ORDINÁRIA E VISCOSIDADE

SONIA MAGALHÃES DOS SANTOS

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO.

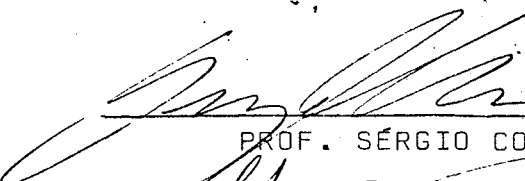


PROF. PAULO CESAR PHILIPPI, M.Sc.
ORIENTADOR



PROF. ARNO BLASS, Ph.D.
COORDENADOR

APRESENTADA PERANTE A BANCA EXAMINADORA COMPOSTA DOS PROFESSORES:



PROF. SÉRGIO COLLE, D.Sc.



PROF. HIPPOÍLITO DO VALLE PEREIRA Fº, Ph.D.



PROF. CLOVIS RAIMUNDO MALISKA, M.Sc.

A
minha mãe, Edith

Aos
meus dois Newtons:
esposo e filho

AGRADECIMENTOS

=====

A autora agradece à Fundação Universidade do Rio Grande, a qual é vinculada, pela sua liberação.

Aos Professores Clóvis Raimundo Maliska e Hyppólito do Valle Pereira Filho, pela ajuda e incentivo; à CAPES, pela concessão de apoio financeiro; à Diva Angelina Savi Scalco, pelo rápido atendimento no pedido de artigos científicos; aos Professores Arno Bollmann e Múcio Souto, pelo empréstimo do programa TRALE; aos amigos Antônio Fábio Carvalho da Silva, pela cooperação constante, a Osmar Coelho e Paulo Carlesso, pelos desenhos e Luiz Henrique da Silva pela datilografia e a todos os colegas e funcionários que colaboraram para a realização deste trabalho.

De um modo especial, agradece a orientação amiga, dedicada e objetiva do Prof. Paulo Cesar Philippi.

Í N D I C E

	<u>PÁG.</u>
<u>CAPÍTULO I</u> - INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO II</u> - PROCESSOS DE TRANSPORTE EM MISTURAS BINÁRIAS	4
2.1 - A Equação de Boltzmann.....	4
2.2 - A Equação Geral do Transporte	6
2.3 - O Método de Enskog	9
2.4 - Viscosidade de Sistemas Gasosos a um Componente.	16
2.5 - Expressões Gerais para os Coeficientes de Difusão Ordinária e Viscosidade de Misturas Binárias	17
2.6 - As Integrais de Colisão	20
<u>CAPÍTULO III</u> - POTENCIAIS INTERMOLECULARES	23
3.1 - Os Potenciais Intermoleculares	23
3.2 - O Potencial de Lennard-Jones	24
3.3 - O Potencial de Sutherland	25
3.4 - As Integrais de Colisão para o Potencial de Lennard-Jones	25
3.5 - As Integrais de Colisão para o Potencial de Sutherland	28
<u>CAPÍTULO IV</u> - O COEFICIENTE DE VISCOSIDADE DE SISTEMAS GASOSOS A UM COMPONENTE	33
4.1 - Expressões Gerais	33
4.2 - Modelo de Sutherland	33
4.3 - Modelo de Lennard-Jones	34
4.4 - Resultados e Comparações	36

<u>CAPÍTULO V</u> - O COEFICIENTE DE DIFUSÃO ORDINÁRIA	41
5.1 - Expressões Gerais	41
5.2 - Modelo de Sutherland	42
5.3 - Modelo de Lennard-Jones	47
5.4 - Resultados e Comparações	54
<u>CAPÍTULO VI</u> - VISCOSIDADE DE MISTURAS BINÁRIAS	65
6.1 - Preliminares	65
6.2 - A Expressão Exata	65
6.3 - A Expressão Aproximada de Buddenberg e Wilke...	69
6.4 - Resultados e Comparações	70
<u>CAPÍTULO VII</u> - CONCLUSÕES	74
BIBLIOGRAFIA	76
APÊNDICE	82

ÍNDICE DE TABELAS
=====

	<u>PÁG.</u>
Tab. 1 - Ajuste de $1/\Omega_{12}^{(1)*}$	27
Tab. 2 - Ajuste de $1/\Omega_{12}^{(2)*}$	27
Tab. 3 - Valores de $I_1(\delta)$	30
Tab. 4 - Valores de $I_2(\delta)$	32
Tab. 5 - O Coeficiente de Viscosidade do Nitrogênio ...	35
Tab. 6 - O Coeficiente de Viscosidade da Amônia	37
Tab. 7 - O Coeficiente de Viscosidade do Dióxido de En xofre	39
Tab. 8 - Viscosidade de Gases Simples	40
Tab. 9 - Métodos de obtenção dos parâmetros de colisão, modelo de Lennard-Jones	43
Tab. 10 - Coeficiente de Difusão Ordinária da Mistura H ₂ -A	50
Tab. 11 - Coeficiente de Difusão Ordinária da Mistura N ₂ -CO	57
Tab. 12 - Coeficiente de Difusão Ordinária em Misturas Binárias	58
Tab. 13 - Viscosidade da Mistura H ₂ -CO ₂	68
Tab. 14 - Viscosidade da Mistura H ₂ -N ₂	71
Tab. 15 - Viscosidade de Misturas Binárias	73

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>PÁG.</u>
Fig. 1 - O Coeficiente de Viscosidade do Nitrogênio	35
Fig. 2 - O Coeficiente de Viscosidade da Amônia	37
Fig. 3 - O Coeficiente de Viscosidade do Dióxido de Enxofre	39
Fig. 4 - Coeficiente de Difusão Ordinária da Mistura - H ₂ -A	49
Fig. 5 - Coeficiente de Difusão Ordinária da Mistura - N ₂ -CO	56
Fig. 6 - Viscosidade da Mistura H ₂ -CO ₂	67
Fig. 7 - Viscosidade da Mistura H ₂ -N ₂	71

R E S U M O

Processos de transporte em misturas caracterizam-se por uma grande influência da temperatura e concentração dos componentes sobre os coeficientes de transporte.

Neste trabalho são buscadas formas explícitas, em primeira aproximação, para os coeficientes de viscosidade e difusão ordinária que sejam utilizáveis em problemas de contorno envolvendo misturas, através do uso comparativo dos potenciais moleculares de Sutherland e Lennard-Jones. Os parâmetros de colisão σ , ϵ/k e σ_{12} , ϵ_{12}/k são considerados como parâmetros de ajuste à realidade experimental, tendo sido obtidos em ambos os casos, usando-se dados de viscosidade de sistemas gasosos a um componente e de difusão. Os dois modelos com os parâmetros ajustados são comparados com dados experimentais destes coeficientes, na faixa de 0 - 1000 °C.

Os parâmetros de colisão assim obtidos são utilizados para o cálculo da viscosidade de sistemas gasosos a dois componentes em conjunção com as expressões exatas de Enskog - Chapman e aproximada de Buddenberg e Wilke.

Os resultados encontrados legitimam a utilização de um potencial molecular mais simples (Sutherland) para a obtenção de expressões para os coeficientes de viscosidade e difusão ordinária.

A B S T R A C T
=====

TRANSPORT PROCESS IN GASEOUS MIXTURES: ORDINARY DIFFU
SION COEFFICIENTS AND VISCOSITY IN EXPLICIT FORMS.

Transport process in mixtures are characterized by a marked influence of the temperature and concentration of the components on the transport coefficients.

In this work we are looking for explicit forms, as a first approximation, for the viscosity and ordinary diffusion coefficients. These coefficients, we hope, will be usable in mixtures boundary value problems, by the comparable usage of Sutherland and Lennard-Jones molecular potentials. The collision parameters σ , ϵ/k and σ_{12} , ϵ_{12}/k were admitted as adjustable parameters to fit the experimental data, both cases have been obtained, using viscosity data of one component gaseous systems and of diffusion. The two models with the adjustable parameters were compared with experimental data in 0-1000°C temperature range.

The obtained collision parameters have been used for computation of the viscosity of double component gaseous systems together with the exact expression of Enskog-Chapman and the approximated expression of Buddenberg and Wilke.

The found results justify the use of the simple molecular potential (Sutherland) in order to obtain expressions for viscosity and ordinary diffusion coefficients.

C A P Í T U L O I

=====

INTRODUÇÃO

Processos de transporte em misturas são caracterizados pela forte dependência dos coeficientes de transporte da temperatura e concentração dos componentes, seu estudo se revestindo de importância, tanto em situações envolvendo equipamentos industriais (particularmente os da indústria química), quanto na análise de processos naturais, onde escoamentos podem ser produzidos ou modificados pela presença de gradientes de temperatura e concentração.

Assim, em sistemas de combustão a velocidade de queima de uma chama contra a mistura não queimada está diretamente relacionada com a difusão dos componentes que se formam pela dissociação do combustível na zona de reação [44]. Da mesma forma, escoamentos atmosféricos são influenciados apreciavelmente tanto por variações da temperatura quanto da concentração do vapor d'água presente na atmosfera [45].

O problema da determinação de formas explícitas para os coeficientes de transporte para meios gasosos, constituídos de moléculas com graus de liberdade de translação apenas (aproximação monoatômica) próximos ao equilíbrio, foi sucessivamente abordado por:

Maxwell [1], que atribuindo às moléculas do meio um comportamento de esferas rígidas, colidindo de modo elástico, pôde determinar formas para os coeficientes de viscosidade, condutibilidade térmica e difusão ordinária em função de parâmetros relacionados com o livre percurso médio;

Maxwell [2], que em termos das equações de transferência da massa, quantidade de movimento e energia - que expressam a conservação dos valores médios destas quantidades, obtidas por integração no espaço de velocidades - pôde determinar as propriedades de transporte, independentemente do conhecimento da função distribuição, em meios cujas moléculas são possíveis de serem associadas a pontos materiais, interagindo entre si com uma for

ça repulsiva proporcional a r^{-5} ;

Boltzmann [3], que introduzindo a equação de conservação da função distribuição de velocidades $f(\underline{r}, \underline{c}, t)$ (\underline{r} = raio vetor posição; \underline{c} = velocidade molecular; t = tempo), a equação de Boltzmann, pôde determinar a forma da distribuição de velocidades no equilíbrio: a função distribuição de Maxwell;

Hilbert [4], que mostrou como a teoria cinética dos gases pode ser formalmente construída (quando as moléculas são esferas elásticas), propondo um método de solução para a equação de Boltzmann através de aproximações sucessivas e mostrando que o estado de um gás próximo ao equilíbrio fica completamente definido pela temperatura T , a velocidade média c_0 e a massa específica ρ ;

Chapman [5], que retoma as equações de transferência de Maxwell, obtendo os coeficientes de transporte em termos de integrais de colisão $\Omega_{12}^{(\ell)}(r)$ (que são funções apenas do processo de colisão em si) para: i) centros de força proporcionais a r^{-p} ; ii) esferas rígidas elásticas; e iii) esferas rígidas em voltas por um campo de forças fracamente atrativo (potencial de Sutherland);

Enskog [6], que utilizando aproximações sucessivas e a subdivisão das derivadas temporais de ρ , c_0 e T induzida pela subdivisão da função distribuição, $f = f^{(0)} + f^{(1)} + f^{(2)} + \dots$, obtém a segunda aproximação à solução da equação de Boltzmann, determinando os coeficientes de transporte para os três modelos de interação molecular colocados no parágrafo acima;

Chapman e Cowling [7], que expressam os coeficientes de transporte, em qualquer aproximação, em termos das integrais de colisão $\Omega_{12}^{(\ell)}(r)$, através da utilização de expansões em polinômios de Sonine (introduzidos por Burnett [42]).

Desde Chapman e Cowling a preocupação pelo cálculo das integrais de colisão, para potenciais de interação arbitrários em meios monoatômicos, aparece latente nos trabalhos de Hirschfelder, Bird e Spötz (v. [9]), para um potencial de interação de Lennard-Jones 12-6, culminando com a obtenção dos parâmetros σ

e ϵ/k para gases simples a partir de dados de viscosidade [9] e de Mason (v. [23]) para potenciais do tipo Exp-6.

Para a difusão, técnicas experimentais para a determinação do coeficiente de difusão ordinária em temperaturas diferentes da ambiente foram desenvolvidas, como as de Ney e Armattead (v. [43]), Boyd, Stein, Steingrimsoon e Rumpel [13], Amdur, Irvine, Mason e Ross [14], Strehlow [16], Walker e Westenberg [19] e Liner e Weissman [37], possibilitando a confrontação dos modelos com a realidade experimental e o cálculo dos parâmetros de colisão inerentes a estes modelos, para alguns pares, usando-se os métodos gráficos da razão [16], da intersecção [8] e da translação [15].

Este trabalho objetiva a obtenção de formas explícitas para os coeficientes de difusão ordinária e viscosidade que sejam utilizáveis em problemas de transporte envolvendo misturas. Estes coeficientes dependem de integrais $\Omega_{12}^{(\ell)*}(r)$, cuja dependência de $T^* = kT/\epsilon_{12}$ pode ser determinada uma vez que se conheça a relação entre o ângulo de desvio χ , o parâmetro de impacto b , e a velocidade relativa entre duas moléculas por ocasião da colisão, g . Para isto, o potencial de interação Ψ entre cada par de moléculas necessita ser conhecido.

Dois potenciais são utilizados, o de Sutherland e o de Lennard-Jones.

As integrais de colisão associadas com o potencial de Sutherland, são calculadas admitindo-se que a parte atrativa age como uma perturbação sobre a parte repulsiva.

As integrais $\Omega_{12}^{(\ell)*}(r)$ associadas com o potencial de Lennard-Jones estão tabeladas em termos de T^* [10].

Obtidas as relações $\Omega_{12}^{(\ell)*}(r) = \Omega_{12}^{(\ell)*}(r) (T^*)$ para os dois potenciais, os dados de viscosidade e difusão podem então ser usados para a determinação dos parâmetros de colisão $\sigma(\sigma_{12})$, ϵ/k (ϵ_{12}/k).

C A P Í T U L O I I

PROCESSOS DE TRANSPORTE EM MISTURAS BINÁRIAS

2.1 - A EQUAÇÃO DE BOLTZMANN

Para um sistema gasoso simples: i) constituído por moléculas idênticas possíveis de serem associadas a pontos materiais, com potencial esfericamente simétrico e de curta ação; ii) suficientemente denso de modo a que a sua função distribuição de velocidades,

$$f(\underline{r}, \underline{c}, t) = \frac{dN}{d\underline{r} d\underline{c}} \quad (2.1)$$

(onde dN é o número provável de moléculas que entre os instantes t e $t + dt$ se encontram no elemento de volume $d\underline{r}$, entre \underline{r} e $\underline{r} + d\underline{r}$, do espaço físico e com velocidades entre \underline{c} e $\underline{c} + d\underline{c}$) possa ser considerada uma função contínua do raio-vetor posição \underline{r} , da velocidade \underline{c} e do tempo t , mas também iii) suficientemente rarefeito de modo que apenas colisões binárias necessitem ser consideradas; o problema da determinação de formas explícitas para as equações de transporte se reduz à solução da equação de Boltzmann [3],

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \underline{c} \cdot \frac{\partial f}{\partial \underline{r}} + \underline{a} \cdot \frac{\partial f}{\partial \underline{c}} = \iiint (f'f'_1 - ff_1) g b d\underline{e} d\underline{c}_1 \quad (2.2)$$

onde, \underline{a} = força externa agindo por unidade de massa do gás; $g = |\underline{c}_1 - \underline{c}|$ = módulo da velocidade relativa entre duas moléculas no instante da colisão; \underline{e} = ângulo que define o plano de colisão; b = parâmetro de impacto; $f' = f(\underline{r}, \underline{c}'_1, t)$, sendo \underline{c}'_1 a velocidade da primeira molécula após a colisão e $f'_1 = f(\underline{r}, \underline{c}'_1, t)$ sendo \underline{c}'_1 a velocidade da segunda molécula após a colisão, as integrais sendo avaliadas sobre todo o espaço de variação das variáveis de integração.

O termo da direita da equação (2.2), também escrito $\frac{\partial_e f}{\partial t}$, reflete a taxa de variação do número de moléculas do gás em r , dr e com velocidades em c , dc no instante t , dt devido ao processo de colisão necessitando, para a sua avaliação em termos de r , c e t , do relacionamento entre estas variáveis e as variáveis c' e c'_1 , o que é feito [7] através do ângulo de desvio χ da velocidade relativa g ,

$$\chi(b, g) = \pi - 2 \int_{r_m}^{\infty} \frac{bdr}{r^2 [1 - (b/r)^2 - 2(\psi/ng^2)]^{1/2}} \quad (2.3)$$

onde, ψ = energia potencial de interação entre cada par de moléculas; $\bar{n} = m m_1 / (m + m_1)$ = massa reduzida, m, m_1 = massas das moléculas que colidem; r = distância entre os seus centros; e r_m = distância mínima de aproximação. A solução de,

$$1 - (b/r)^2 - 2\psi/ng^2 = 0 \quad (2.4)$$

dá o valor de r_m .

Para uma mistura binária, admitindo-se as mesmas hipóteses feitas acima, a equação de Boltzmann para o primeiro componente assume a forma,

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \underline{c}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial r} + \underline{a}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \underline{c}_1} = \frac{\partial_e f_1}{\partial t} \quad (2.5)$$

o termo de colisão $\frac{\partial_e f_1}{\partial t}$ sendo escrito como a soma de duas contribuições correspondentes às taxas de variação da função distribuição $f_1(r, \underline{c}_1, t)$ devidas às colisões de moléculas de mesma espécie,

$$\left(\frac{\partial_e f_1}{\partial t}\right)_{1-1} = \iiint (f'_1 f'_1 - f f_1) \underline{g}_{11} b db d\epsilon d\underline{c} \quad (2.6)$$

e de espécies diferentes,

$$\left(\frac{\partial_e f_1}{\partial t}\right)_{1-2} = \iiint (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \underline{g}_{12} b db d\epsilon d\underline{c}_2 \quad (2.7)$$

onde,

$$\xi_{11} = |c - c_1| \quad e \quad \xi_{12} = |c_1 - c_2| .$$

2.2 - A EQUAÇÃO GERAL DO TRANSPORTE

2.2.1 - Gás simples

Se $\bar{\theta}$ é uma propriedade inerente a uma molécula ($\bar{\theta}=m$, $\bar{\theta}=mc$, $\bar{\theta} = 1/2 mc^2$), a sua equação de conservação pode ser obtida multiplicando-se a equação (2.2) por $\bar{\theta}$ e integrando-se a equação resultante sobre todo o espaço de velocidades,

$$\int \bar{\theta} Df \, dc = \int \bar{\theta} \frac{\partial ef}{\partial t} \, dc \quad (2.8)$$

onde, $D \equiv \frac{\partial}{\partial t} + c \cdot \frac{\partial}{\partial r} + a \cdot \frac{\partial}{\partial c}$

Desenvolvendo-se os termos da equação (2.8) e expressando-se a equação resultante em termos das variáveis r, c, t , onde $c = c - c_0 \equiv$ velocidade de flutuação de uma molécula, e $c_0(r, t) \equiv (1/n) \int f \cdot c \, dc \equiv$ velocidade média do gás, obtém-se

$$n \Delta \bar{\theta} = \frac{Dn \bar{\theta}}{Dt} + n \bar{\theta} \frac{\partial}{\partial r} \cdot c_0 + \frac{\partial}{\partial r} \cdot n \overline{\bar{\theta} c} - n \left\{ \frac{D\bar{\theta}}{Dt} + c \cdot \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial r} + \right. \\ \left. + (a - \frac{Dc_0}{Dt}) \cdot \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial c} - \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial c} c : \frac{\partial}{\partial r} c_0 \right\} \quad (2.9)$$

onde, $\frac{D}{Dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + c_0 \cdot \frac{\partial}{\partial r}$; $\bar{g} = (1/n) \int g f \, dc =$ valor médio de g para uma função $g(r, c, t)$ arbitrária; $n \Delta \bar{\theta} = \int \bar{\theta} \frac{\partial ef}{\partial t} \, dc =$ taxa de variação da propriedade $\bar{\theta}$ por colisões na unidade de volume; $n =$ número de moléculas do gás por unidade de volume, e ":" indica o duplo produto escalar $(a:b) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} a_{\alpha\beta} b_{\beta\alpha}$.

Fazendo-se sucessivamente $\bar{\theta} = m$; $\bar{\theta} = mc$ e $\bar{\theta} = \frac{1}{2} mc^2$ obtém-se, respectivamente, as equações de conservação da massa;

da quantidade de movimento e da energia para o gás,

$$\frac{Dn}{Dt} + n \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \cdot \underline{c}_0 = 0 \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial}{\partial \underline{r}} \cdot \underline{p} - \rho \left(a - \frac{Dc_0}{Dt} \right) = 0 \quad (2.11)$$

$$\frac{D(n\bar{E})}{Dt} + n\bar{E} \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \cdot \underline{c}_0 + \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \cdot \underline{q} + \underline{p} : \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \underline{c}_0 = 0 \quad (2.12)$$

onde, $\rho = nm$ = massa específica do gás; $\underline{p} = \rho \overline{\underline{C} \underline{C}}$ = tensor tensão; E = energia de translação de uma molécula do gás = $\frac{1}{2} mC^2$ e $\underline{q} = n\overline{E\underline{C}}$ representa a densidade de fluxo de calor.

Desde que,

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT \quad (2.13)$$

$$c_v = \frac{3 n k}{2 \rho} \quad (2.14)$$

onde, k = constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta, a equação (2.12) pode ser reescrita,

$$\frac{D(\rho c_v T)}{Dt} + (\rho c_v T) \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \cdot \underline{c}_0 + \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \cdot \underline{q} + \underline{p} : \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \underline{c}_0 = 0$$

ou, usando-se a equação (2.10),

$$\rho \frac{D(c_v T)}{Dt} + \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \cdot \underline{q} + \underline{p} : \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \underline{c}_0 = 0 \quad (2.15)$$

2.2.2 - Misturas binárias

A partir da equação (2.9), fazendo para o primeiro gás

de uma mistura gasosa, $\bar{\rho}_1 = m_1$, $\bar{\rho}_2 = m_1 \bar{c}_1$, $\bar{\rho}_3 = \frac{1}{2} m_1 \bar{c}_1^2$ e de modo similar para o segundo gás, ao somarmos os resultados são obtidas as equações de conservação da massa, da quantidade de movimento e de energia, a saber,

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \frac{\partial}{\partial r} \cdot c_0 = 0 \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{p} = \rho_1 \underline{a}_1 + \rho_2 \underline{a}_2 - \rho \frac{Dc_0}{Dt} \quad (2.17)$$

$$\frac{D(n\bar{E})}{Dt} + n\bar{E} \left(\frac{\partial}{\partial r} \cdot c_0 \right) + \frac{\partial}{\partial r} \cdot q = \rho_1 \bar{c}_1 \cdot \underline{a}_1 + \rho_2 \bar{c}_2 \cdot \underline{a}_2 - \underline{p} \cdot \frac{\partial}{\partial r} c_0$$

onde, $\rho = n_1 m_1 + n_2 m_2 =$ massa específica da mistura;

$$\underline{p} = \rho_1 \overline{c_1 c_1} + \rho_2 \overline{c_2 c_2} ;$$

$$q = \frac{1}{2} \rho_1 \overline{c_1^2 c_1} + \frac{1}{2} \rho_2 \overline{c_2^2 c_2} ; \quad \bar{E} = \frac{1}{2} m_1 \overline{c_1^2} + \frac{1}{2} m_2 \overline{c_2^2}$$

$$\bar{g}_i = \frac{1}{n_i} \int f_i g_i dc_i \quad \text{para uma função } g_i(r, c_i, t) \text{ relativa ao componente } i.$$

Do mesmo modo, para $\bar{\rho}_1 = 1$ na equação (2.9), obtém-se a equação da difusão para o primeiro componente,

$$\frac{D\rho_1}{Dt} + \rho_1 \frac{\partial}{\partial r} \cdot c_0 + \frac{\partial}{\partial r} \cdot (j_1) = 0 \quad (2.18)$$

onde, $j_1 = \rho_1 \bar{c}_1 =$ densidade de fluxo difusivo do componente 1.

Usando-se $\bar{E} = \frac{3}{2} kT$ e $c_v = \frac{3nk}{2\rho}$, a equação da energia pode ser colocada na forma,

$$\rho \frac{D}{Dt} (c_v T) + \frac{\partial}{\partial r} \cdot q = \rho_1 \bar{c}_1 \cdot \underline{a}_1 + \rho_2 \bar{c}_2 \cdot \underline{a}_2 - \underline{p} \cdot \frac{\partial}{\partial r} c_0 \quad (2.19)$$

as equações (2.16), (2.17), (2.18) e (2.19) se constituindo num sistema de seis equações e seis incógnitas (ρ_1 , ρ , T e as três componentes da velocidade c_0) a menos das densidades de fluxo j_1 , p e q que necessitam do conhecimento das soluções f_1 e f_2 da equação de Boltzmann (equação (2.5)) para serem avaliadas em termos de ρ_1 , ρ , c_0 e T .

2.3 - O MÉTODO DE ENSKOG

As eqs. (2.10), (2.11) e (2.15) que avaliam as derivadas temporais de n , c_0 e T , envolvem os fluxos p e q os quais dependem do conhecimento de f para a sua determinação. Admitindo-se que a equação (2.2) possa ser resolvida por aproximações sucessivas, as derivadas temporais de n , c_0 e T determinam a de $f^{(0)}$ que afeta, por sua vez, a equação da qual $f^{(1)}$ é determinada. No entanto, f ainda não está completamente determinada neste estágio. Esta dificuldade foi contornada por Enskog [6] usando as divisões em D_f e $\partial_e f / \partial t$ induzidas pela divisão de f .

Para um sistema gasoso a um componente, a equação de Boltzmann, equação (2.2), pode ser colocada na forma

$$\epsilon(f) = 0 \quad (2.20)$$

onde,

$$\epsilon(f) = Df + J(ff_1) \quad \text{e} \quad J(ff_1) = - \frac{\partial_e f}{\partial t} .$$

Para meios próximos ao equilíbrio, Enskog obteve a solução f da equação (2.20) por aproximações sucessivas, fazendo

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} + f^{(2)} + \dots \quad (2.21)$$

A subdivisão de f acarreta uma subdivisão no termo $\epsilon(f)$ em partes $\epsilon^{(i)} (= D^{(i)} + J^{(i)})$ cada uma das $f^{(i)}$ sendo escolhidas de modo a que,

$$\epsilon^{(0)} = \epsilon^{(0)}(f^{(0)}) = 0 \quad (2.22)$$

$$\epsilon^{(1)} = \epsilon^{(1)}(f^{(0)}, f^{(1)}) = 0 \quad (2.23)$$

e assim sucessivamente, a solubilidade das equações (2.22), (2.23), ..., sendo o critério para a divisão de $\epsilon(f)$ nas partes $\epsilon^{(i)}$. Substituindo-se a equação (2.21) na equação (2.20) e usando-se a linearidade dos operadores \mathcal{D} e J ,

$$\begin{aligned} \epsilon(f) &= J(ff_1) + \mathcal{D}(f) \\ &= J\left[\left(\sum_r f^{(r)}\right)\left(\sum_s f_1^{(s)}\right)\right] + \mathcal{D}\left(\sum_r f^{(r)}\right) \\ &= \iiint \left(\sum_r f^{(r)}\right)' \left(\sum_s f_1^{(s)}\right)' - \sum_r f^{(r)} \sum_s f_1^{(s)} \cdot g_b db de dc_1 + \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial t} \sum_r f^{(r)} + \underline{q} \cdot \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \sum_r f^{(r)} + \underline{a} \cdot \frac{\partial}{\partial \underline{c}} f^{(r)} \\ &= \sum_r \sum_s J(f^{(r)} f_1^{(s)}) + \sum_r \mathcal{D}(f^{(r)}) \\ &= J(f^{(0)} f_1^{(0)}) + J(f^{(0)} f_1^{(1)}) + J(f^{(1)} f_1^{(0)}) + \dots + \\ &\quad + \mathcal{D}(f^{(0)}) + \mathcal{D}(f^{(1)}) + \dots \end{aligned} \quad (2.24)$$

A derivada $\mathcal{D}(f^{(0)})$ contém termos proporcionais a $\frac{\partial n}{\partial t}$, $\frac{\partial T}{\partial t}$ e $\frac{\partial \underline{c}_0}{\partial t}$, que por sua vez, dependem dos fluxos,

$$\underline{p} = \int m \underline{c} \underline{c} f d\underline{c} \quad (2.25)$$

e

$$\underline{q} = \int \frac{1}{2} m c^2 \underline{c} f d\underline{c} \quad (2.26)$$

A subdivisão de f introduz uma subdivisão nos fluxos \underline{p} e \underline{q} .

$$\underline{p} = \underline{p}^{(0)} + \underline{p}^{(1)} + \underline{p}^{(2)} + \dots \quad (2.27)$$

onde,

$$\underline{p}^{(r)} = \int_m \underline{c} \underline{c} f^{(r)} d\underline{c} \quad r = 0, 1, \dots \quad (2.28)$$

e

$$\underline{q} = \underline{q}^{(0)} + \underline{q}^{(1)} + \underline{q}^{(2)} + \dots \quad (2.29)$$

onde,

$$\underline{q}^{(r)} = \int \frac{1}{2} m c^2 \underline{c} f^{(r)} d\underline{c} \quad r = 0, 1, \dots \quad (2.30)$$

de modo que, as equações que relacionam as grandezas macroscópicas (2.10), (2.11) e (2.15) podem ser reescritas na forma,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \sum_{r=0}^{\infty} \lambda^r \frac{\partial_r n}{\partial t} = \frac{\partial_0 n}{\partial t} + \lambda \frac{\partial_1 n}{\partial t} + \dots = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot (n \underline{c}_0) \quad (2.31)$$

e igualando iguais potências de λ ,

$$\frac{\partial_0 n}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot (n \underline{c}_0) \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial_r n}{\partial t} = 0 \quad r > 0 \quad (2.33)$$

a introdução do coeficiente λ visando caracterizar os termos de mesma ordem.

Observando o mesmo procedimento feito na equação (2.31) obtém-se,

$$\frac{\partial_0 c_0}{\partial t} = - (c_0 \cdot \frac{\partial}{\partial r}) c_0 + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{p}^{(0)} \quad (2.34)$$

$$\frac{\partial_r c_0}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{p}^{(r)} \quad (r > 0) \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial_0 (c_v T)}{\partial t} = - c_0 \cdot \frac{\partial}{\partial r} (c_v T) - \frac{\underline{p}^{(0)}}{\rho} : \frac{\partial \underline{c}_0}{\partial r} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{q}^{(0)} \quad (2.36)$$

$$\frac{\partial_r(c_v T)}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial r} \cdot q(r) - \frac{q(r)}{\rho} : \frac{\partial}{\partial r} c_0 \quad r > 0 \quad (2.37)$$

Para uma função arbitrária F que dependa de t através dos parâmetros n, c_0, T a r -ésima derivada temporal de F pode ser colocada igual a,

$$\frac{\partial_r F}{\partial t} = \frac{\partial F}{\partial n} \frac{\partial_r n}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial c_0} \cdot \frac{\partial_r c_0}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial T} \frac{\partial_r T}{\partial t} \quad (2.38)$$

Da mesma forma, a derivada \mathcal{D}_f e o termo $J(ff_1)$ são subdivididos,

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_f &= \left(\frac{\partial_0}{\partial t} + \lambda \frac{\partial_1}{\partial t} + \dots + c \cdot \frac{\partial}{\partial r} + a \cdot \frac{\partial}{\partial c} \right) (f^{(0)} + \lambda f^{(1)} + \dots) = \\ &= \left(\frac{\partial_0 f^{(0)}}{\partial t} + c \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial r} + a \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial c} \right) + \lambda \left(\frac{\partial_1 f^{(0)}}{\partial t} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial_0 f^{(1)}}{\partial t} + c \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial r} + a \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial c} \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} J(ff_1) &= J(f^{(0)} f_1^{(0)}) + \lambda [J(f^{(0)} f_1^{(1)}) + J(f_1^{(0)} f^{(1)})] + \\ &\quad + \lambda^2 [J(f^{(1)} f_1^{(1)}) + \dots] + \dots \end{aligned} \quad (2.40)$$

A determinação dos termos de \mathcal{D}_f e $J(ff_1)$ que compõem cada $\epsilon^{[i]}$ (correspondente à subdivisão de $\epsilon(f)$) deve ser coerente com o fato de que em meios próximos ao equilíbrio os processos dissipativos - isto é, os processos de colisão - são bastante mais intensos que os processos gerados pelos gradientes impostos. Isto equivale a dizer que em cada equação para $f^{(r)}$, $\frac{\partial_e f^{(r)}}{\partial t} \gg \mathcal{D}_f^{(r)}$, ou que os i -ésimos termos da equação (2.39) são de mesma ordem que os $i+1$ -ésimos termos da equação (2.40).

Logo,

$$\mathcal{D}^{(0)} = 0 \quad (2.41)$$

$$D^{(1)} = \frac{\partial_0 f^{(0)}}{\partial t} + \underline{c} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \underline{r}} + \underline{a} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \underline{c}} \quad (2.42)$$

.....

e correspondentemente,

$$J^{(0)} = J(f^{(0)}, f_1^{(0)}) \quad (2.43)$$

$$J^{(1)} = J(f^{(0)}, f_1^{(1)}) + J(f_1^{(0)}, f^{(1)}) \quad (2.44)$$

.....

As equações $\epsilon^{(i)} = 0$ correspondentes ao modo de subdivisão acima são todas solúveis (conforme [7]), obtendo-se,

$$\epsilon^{(0)} = J^{(0)} + D^{(0)} = J(f^{(0)}, f_1^{(0)}) = 0 \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned} \epsilon^{(1)} = J^{(1)} + D^{(1)} = & J(f^{(0)}, f_1^{(1)}) + J(f_1^{(0)}, f^{(1)}) + \\ & + \frac{\partial_0 f^{(0)}}{\partial t} + \underline{c} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \underline{r}} + \underline{a} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \underline{c}} = 0 \end{aligned} \quad (2.46)$$

.....

A equação (2.45) conduz [3] a,

$$\ln f^{(0)} + \ln f_1^{(0)} = \ln f^{(0)} + \ln f_1^{(0)} \quad (2.47)$$

e, portanto, $\ln f^{(0)}$ é um invariante de colisão, sendo uma combinação linear de invariantes,

$$\ln f^{(0)} = \alpha^{(1)} + \alpha^{(2)} \cdot m\underline{c} + \alpha^{(3)} \frac{1}{2} m c^2 \quad (2.48)$$

onde, $\alpha^{(1)}$, $\alpha^{(2)}$ e $\alpha^{(3)}$ são constantes em relação a \underline{C} .

Obtendo-se $\alpha^{(1)}$, $\alpha^{(2)}$ e $\alpha^{(3)}$, determina-se

$$f^{(0)} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-mC^2/2kT} \quad (2.49)$$

que é a primeira aproximação da função distribuição de velocidades, a função distribuição de Maxwell.

Dai das equações (2.28), (2.30) e (2.49) vê-se que os termos

$$\underline{q}^{(0)} \quad \text{e} \quad \underline{p}^{(0)}$$

nas equações (2.34) e (2.36) são respectivamente iguais a zero e a $\underline{p}^{(0)} = n kT \underline{\delta}$, a pressão hidrostática.

A partir do modo de divisão de cada uma das equações $\epsilon^{(i)} = 0$, é possível determinar a segunda aproximação de f .

Da equação (2.2), de Boltzmann, escrita em termos da velocidade de flutuação \underline{C} e,

$$\frac{D_0 \ln f^{(0)}}{Dt} = \frac{D_0 f^{(0)}}{Dt} \frac{1}{f^{(0)}} \quad (2.50)$$

obtém-se, da equação (2.42)

$$\begin{aligned} \rho^{(1)} = f^{(0)} & \left[\frac{D_0 \ln f^{(0)}}{Dt} + \underline{C} \cdot \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \underline{r}} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \underline{r}} \cdot \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \underline{C}} - \right. \\ & \left. - \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \underline{C}} \quad \underline{C} : \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \quad \underline{C}_0 \right] \quad (2.51) \end{aligned}$$

podendo ser reescrita na forma

$$\rho^{(1)} = f^{(0)} \left[(C^2 - 5/2) \underline{C} \cdot \nabla \ln T + 2 \underline{C}^0 \underline{C} : \nabla \underline{C}_0 \right] \quad (2.52)$$

onde,

$$\underline{C} = \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} \underline{C} \quad (2.53)$$

$$\underline{C}^0 \underline{C} = \underline{C} \underline{C} - \frac{1}{3} \underline{\delta} (\underline{\delta} : \underline{C} \underline{C}) \quad (2.54)$$

com,

$$\underline{\delta} = \text{delta de Kronecker}$$

Por outro lado, definindo-se,

$$n^2 I(F) \equiv \iiint f_1^{(0)} f^{(0)} (F_1 + F - F_1' - F') g_{11} b db dc_1 \quad (2.55)$$

e relacionando-se a equação acima com a equação (2.44), obtém-se

$$J^{(1)} = n^2 I(\vartheta^{(1)}) \quad (2.56)$$

onde $\vartheta^{(1)}$ é definido por $f^{(1)} \equiv f^{(0)} \vartheta^{(1)}$.

Substituindo-se as equações (2.51) e (2.56) na equação (2.46), obtém-se,

$$n^2 I(\vartheta^{(1)}) = -f^{(0)} \{ (C^2 - 5/2) \underline{C} \cdot \nabla \ln T + 2 \underline{C}^0 \underline{C} : \nabla \underline{C}_0 \} \quad (2.57)$$

A linearidade de $I(\vartheta_1)$ em $\vartheta^{(1)}$ (conforme a equação (2.55)) e do lado direito da equação (2.57) em $\nabla \ln T$ e $\nabla \underline{C}_0$ mostra que a solução $\vartheta^{(1)}$ da equação (2.57) deve ser uma combinação linear de $\nabla \ln T$ e $\nabla \underline{C}_0$, podendo ser escrita [7] na forma,

$$\begin{aligned} \vartheta^{(1)} = & -\frac{1}{n} \left\{ \frac{2kT}{m} \right\}^{1/2} A \cdot \nabla \ln T - \frac{2}{n} B : \nabla \underline{C}_0 + \alpha_1 + \\ & + \alpha_2 \cdot m \underline{C} + \alpha_3 \frac{1}{2} m C^2 \end{aligned} \quad (2.58)$$

onde $\alpha_1 + \alpha_2 \cdot m \underline{C} + \alpha_3 \frac{1}{2} m C^2$ é a solução da equação homogênea associada à equação (2.57),

$$n^2 I(\vartheta^{(1)}) = 0 \quad (2.59)$$

Substituindo-se $\vartheta^{(1)}$ da equação (2.58) na equação (2.57), obtém-se as equações integrais em A e B seguintes,

$$n I(A) = f^{(0)} (C^2 - 5/2) \underline{C} \quad (2.60)$$

$$n I(B) = f^{(0)} \underline{C}^0 \underline{C} \quad (2.61)$$

às equações acima servindo para mostrar que A e B devem ter a forma $A = A(C) \underline{C}$ e $B = B(C) \underline{C}^0 \underline{C}$. Por outro lado, as definições,

$$\int f \, d\mathbf{c} = n \quad (2.62)$$

$$\int \mathbf{c} f \, d\mathbf{c} = n \mathbf{c}_0 \quad (2.63)$$

$$\frac{1}{n} \int f \frac{1}{2} m c^2 \, d\mathbf{c} = \frac{3}{2} kT \quad (2.64)$$

podem ser usadas para mostrar que $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0$, com,

$$\int f^{(0)} A(\mathbf{c}) c^2 \, d\mathbf{c} = 0 \quad (2.65)$$

a equação (2.65) se constituindo como uma condição auxiliar à de terminação de A , em adição à equação (2.60).

Uma vez determinado $\delta^{(1)}$ a solução f da equação (2.2) pode então ser escrita, em segunda aproximação,

$$f = f^{(0)} (1 + \delta^{(1)}) \quad (2.66)$$

2.4 - VISCOSIDADE DE SISTEMAS GASOSOS A UM COMPONENTE

Da definição da densidade de fluxo de quantidade de movimento,

$$\underline{\underline{p}} = \int m \mathbf{c} \mathbf{c} f \, d\mathbf{c} \quad (2.67)$$

e das equações (2.66) e (2.58), obtém-se a expressão que determina o desvio, em relação à pressão hidrostática, do tensor $\underline{\underline{p}}$

$$p_{ij}^{(1)} = -2\mu \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial c_{0i}}{\partial x_j} + \frac{\partial c_{0j}}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} (\nabla \cdot \mathbf{c}_0) \delta_{ij} \right]$$

onde,

$$\mu = \frac{2}{5} kT [\underline{\underline{B}}, \underline{\underline{B}}] \quad (2.68)$$

é o coeficiente de viscosidade e

$$[\underline{\underline{B}}, \underline{\underline{B}}] = \int \underline{\underline{B}} : I(\underline{\underline{B}}) \, d\mathbf{c} \quad (2.69)$$

O tensor $\underline{\underline{B}}$ pode ser determinado da equação (2.61), f_a

zendo-se a expansão de $B(C^2)$ em polinômios de Sonine [42],

$$B = \sum_{p=1}^{\infty} b_p S_{5/2}^{(p-1)}(C^2)$$

definido por,

$$S_m^n(x) = \sum_{p=0}^{\infty} (-x)^p \frac{(m+n)_{n-p}}{p!(n-p)!}$$

onde $(m+n)_{n-p} = (m+n)(m+n-1)\dots(m+p+1)$, e satisfazendo a relação de ortogonalidade,

$$\int_0^{\infty} e^{-x} S_{5/2}^{(p)}(x) \cdot S_{5/2}^{(q)}(x) \cdot x^{5/2} dx = 0 \quad \text{para } p \neq q$$

$$= \Gamma(5/2 + p + 1) \quad \text{para } p = q$$

(2.70)

obtendo-se o sistema de equações lineares nos coeficientes b_p de $B(C^2)$, seguinte,

$$\sum_{p=1}^{\infty} b_p b_{pq} = 5/2 \quad \text{para } q = 1$$

$$= 0 \quad \text{para } q \neq 1$$

(2.71)

onde,

$$b_{pq} = \left[C^0 C^0 S_{5/2}^{(p-1)}(C^2), C^0 C^0 S_{5/2}^{(q-1)}(C^2) \right]$$

(2.72)

Em primeira aproximação, de acordo com as equações (2.71) e (2.68),

$$[\nu]_1 = \frac{5}{2} \cdot \frac{kT}{b_{11}}$$

(2.73)

2.5 - EXPRESSÕES GERAIS PARA OS COEFICIENTES DE DIFUSÃO ORDINÁRIA E VISCOSIDADE DE MISTURAS BINÁRIAS.

Para misturas constituídas de dois componentes, uma extensão dos métodos dos parágrafos 2.3 e 2.4 conduz [7] à solução, em

segunda aproximação, da equação (2.5), obtendo-se para as densidades de fluxo, de massa e quantidade de movimento,

$$j_1 = - \frac{\rho}{m_0} \frac{m_1 m_2}{m_0^2} D_{12} \{x_1 \nabla \ln p_1 - \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho \rho} (a_1 - a_2) - \frac{\rho_1}{\rho \rho} \nabla p + k_T \nabla \ln T\} \quad (2.74)$$

$$p_{ij}^{(1)} = - 2\mu \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial c_{oi}}{\partial x_j} + \frac{\partial c_{oj}}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} (\nabla \cdot c_o) \delta_{ij} \right] \quad (2.75)$$

onde,

$$D_{12} \equiv \text{Coeficiente de Difusão Ordinária} = (n_1 n_2 / 3n) \{D, D\} \quad (2.76)$$

$$m_0 = m_1 + m_2$$

$$k_T \equiv \text{Razão de difusão térmica} = \{D, A\} / \{D, D\} \quad (2.77)$$

$$\mu \equiv \text{Viscosidade da mistura} = \frac{2}{5} k n^2 T \{B, B\} \quad (2.78)$$

Os termos $\{A, A\}$, $\{A, D\}$, $\{D, D\}$ e $\{B, B\}$ são agrupamentos do tipo,

$$\{F, G\} = x_1^2 [F, G]_1 + x_1 x_2 [F_1 + F_2, G_1 + G_2]_{12} + x_2^2 [F, G]_2 \quad (2.79)$$

onde $[F, G]_1$ e $[F, G]_2$ são integrais do tipo,

$$[F, G]_1 = \int G_1 I_1(F) dc_1 \quad (2.80)$$

com $G_1 = G(c_1)$ e

$$I_1(F) = \frac{1}{n_1^2} \iiint f_1^{(0)} f^{(0)} (F_1 + F - F'_1 - F') g_{11} b db d\epsilon dc \quad (2.81)$$

e,

$$[F_1 + F_2, G_1 + G_2]_{12} = \frac{1}{2n_1 n_2} \iiint f_1^{(0)} f_2^{(0)} (F_1 + F_2 - F'_1 - F'_2) \times (G_1 + G_2 - G'_1 - G'_2) b db d\epsilon dc_1 dc_2 \quad (2.82)$$

os termos A_1, A_2, B_1, B_2, D_1 e D_2 sendo os coeficientes das sq

luções $f_1^{(1)}$ e $f_2^{(1)}$ da segunda aproximação à equação de Boltzmann, equação (2.5),

$$f_1^{(1)} = f_1^{(0)} \left\{ 1 - A_1 \cdot \nabla \ln T - D_1 \cdot [x_1 \nabla \ln p_1 - \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho p} (a_1 - a_2) - \frac{\rho_1}{\rho p} \nabla p] - 2 B_1 : \nabla c_0 \right\} \quad (2.83)$$

$$f_2^{(1)} = f_2^{(0)} \left\{ 1 - A_2 \cdot \nabla \ln T - D_2 \cdot [x_1 \nabla \ln p_1 - \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho p} (a_1 - a_2) - \frac{\rho_1}{\rho p} \nabla p] - 2 B_2 : \nabla c_0 \right\} \quad (2.84)$$

Da mesma forma que nos pagfos 2.3 e 2.4, estes coeficientes satisfazem as equações integrais,

$$f_1^{(0)} (C_1^2 - 5/2) C_1 = n_1^2 I_1(A_1) + n_1 n_2 I_{12}(A_1 + A_2) \quad (2.85)$$

$$f_2^{(0)} (C_2^2 - 5/2) C_2 = n_2^2 I_2(A_2) + n_1 n_2 I_{21}(A_1 + A_2) \quad (2.86)$$

$$x_1^{-1} f_1^{(0)} C_1 = n_1^2 I_1(D_1) + n_1 n_2 I_{12}(D_1 + D_2) \quad (2.87)$$

$$-x_2^{-1} f_2^{(0)} C_2 = n_2^2 I_2(D_2) + n_1 n_2 I_{21}(D_1 + D_2) \quad (2.88)$$

$$f_1^{(0)} C_1^o C_1 = n_1^2 I_1(B_1) + n_1 n_2 I_{12}(B_1 + B_2) \quad (2.89)$$

$$f_2^{(0)} C_2^o C_2 = n_2^2 I_2(B_2) + n_1 n_2 I_{21}(B_1 + B_2) \quad (2.90)$$

que podem ser resolvidas fazendo-se a expansão destes coeficientes em polinômios de Sonine.

Na equação (2.74) os quatro termos que compõem o lado direito da equação estão associados, respectivamente:

- 1) à tendência de difusão dos componentes para reduzir a falta de homogeneidade do gás, cuja composição não é uniforme;

- ii) à ação diferenciada de um campo de forças externo sobre os dois componentes, correspondendo, p.ex., à difusão de partículas carregadas eletricamente num gás ionizado sob ação de um campo elétrico;
- iii) à tendência de difusão das moléculas mais pesadas para regiões de maior pressão devido à não uniformidade desta, efeito utilizado, p. ex., na centrifugação de gases;
- iv) à influência de gradientes de temperatura resultando em difusão térmica no sentido de modificar o estado de homogeneidade do gás, permitindo a separação particularmente de misturas de isótopos, utilizando-se, p. ex., a coluna de separação de Clusius e Dickel (v. [7]).

2.6 - AS INTEGRAIS DE COLISÃO

2.6.1 - Determinação das integrais de colisão

Para se determinar os coeficientes de transporte é necessário avaliar-se as integrais do tipo definido pela equação (2.72).

Isto implica em efetuar integrações sobre todas as variáveis, especificando um encontro entre duas moléculas, o que pode ser feito somente quando a natureza da interação entre elas é conhecida.

Chapman e Cowling [7] mostraram que é possível expressar as integrais acima em função de integrais de colisão $\Omega_{12}^{(\ell)}(r)$ definidas por,

$$\Omega_{12}^{(\ell)}(r) = \pi^{1/2} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\gamma^2} \gamma^{2r+2} (1 - \cos^\ell \chi) g b db d\gamma \quad (2.91)$$

onde,

$$\gamma = \left(\frac{n}{2kT} \right)^{1/2} g .$$

2.6.2 - Viscosidade de sistemas gasosos a um componente

Usando-se a definição acima, equação (2.91), a equação (2.73) pode ser reescrita na forma,

$$\mu = 5 \text{ kT} / 8 \Omega^{(2)} \quad (2) \quad (2.92)$$

o coeficiente de viscosidade podendo então ser obtido, em primeira aproximação, a partir do conhecimento do potencial intermolecular, da equação (2.91) e da equação (2.3) (que explicita $\chi = \chi(g,b)$).

2.6.3 - Viscosidade e difusão de misturas binárias

A fim de se obter expressões mais simples para estes coeficientes, pode-se definir,

$$A \equiv \Omega_{12}^{(2)}(2) / 5 \Omega_{12}^{(1)}(1) \quad (2.93)$$

$$E \equiv \text{kT} / 8 M_1 M_2 \Omega_{12}^{(1)}(1) \quad (2.94)$$

onde,

$$M_1 = \frac{m_1}{m_0} \quad \text{e} \quad M_2 = \frac{m_2}{m_0}$$

podendo-se reescrever as equações (2.76) e (2.78) na forma,

$$[D_{12}]_1 = \frac{3E}{2n m_0} \quad (2.95)$$

$$[\mu]_1 = \frac{x_1^2 R_1 + x_2^2 R_2 + x_1 x_2 R'_{12}}{x_1^2 R_1 / [\mu]_1 + x_2^2 R_2 / [\mu]_2 + x_1 x_2 R_{12}} \quad (2.96)$$

onde,

$$R_1 \equiv \frac{2}{3} + M_1 A / M_2, \quad R_2 \equiv \frac{2}{3} + M_2 A / M_1 \quad (2.97)$$

$$R'_{12} \equiv E/2 [\mu_1]_1 + E/2 [\mu_2]_1 + 2 (2/3-A) \quad (2.98)$$

$$R_{12} \equiv E/2 [\mu_1]_1 [\mu_2]_1 + 4A/3E M_1 M_2 \quad (2.99)$$

Os coeficientes de viscosidade para sistemas gasosos a um componente e para misturas binárias, equações (2.92) e (2.96), são analisados nos Capítulos IV e VI, e o coeficiente de difusão ordinária, equação (2.95), é analisado no Capítulo V, para dois potenciais de interação, Sutherland e Lennard-Jones, colocados no Capítulo III.

C A P Í T U L O I I I
 =====

POTENCIAIS INTERMOLECULARES

3.1 - OS POTENCIAIS INTERMOLECULARES

As expressões obtidas no Capítulo II aplicam-se a qualquer tipo de moléculas esfericamente simétricas possuindo somente energia de translação, mas elas envolvem as funções $\Omega_{12}^{(l)}(r)$, que podem somente ser avaliadas quando a lei de interação entre as moléculas é conhecida.

Entre os mais conhecidos estão os modelos moleculares:

- i) de esferas rígidas sem campos de forças;
- ii) de Sutherland, caracterizado por esferas rígidas envoltas por um campo de forças fracamente atrativo;
- iii) de Lennard-Jones 12-6, caracterizado por um campo de forças repulsivo a curtas distâncias e atrativo a distâncias maiores;
- iv) de Buckingham modificado (Exp. 6), caracterizado por um crescimento exponencial da parte repulsiva, a curtas distâncias, em contraste ao crescimento proporcional a $r^{-\gamma}$ do potencial de Lennard-Jones;

O mais utilizado em problemas de transporte [38] sendo o potencial de Lennard-Jones 12-6, caracterizado por somente dois parâmetros, extensivamente calculados para sistemas gasosos, especialmente a partir de dados de viscosidade de gás simples. O potencial de Buckingham modificado (Exp.-6), menos explorado em relação ao anterior, reflete melhor, no entanto, as características de um potencial intermolecular real [7] sua colocação em termos de três parâmetros (no lugar de dois), ajustáveis aos dados experimentais, aparentemente contribuindo para uma melhor aproximação a estes dados. O aumento de precisão que se obtém no cálculo dos coeficientes de transporte pela utilização deste potencial é, contudo, pequeno [7].

Neste trabalho, em conjunção com o problema da determinação de formas explícitas para os coeficientes de viscosidade e difusão ordinária, dois potenciais são discutidos: o de Lennard-Jones e o de Sutherland.

3.2 - O POTENCIAL DE LENNARD-JONES

Admite-se que a força F entre as moléculas seja repulsiva quando próximas e atrativa quando afastadas. Isto pode ser representado através de uma força [7],

$$F = \frac{K_{12}}{r^\gamma} - \frac{K'_{12}}{r^{\gamma'}} \quad (3.1)$$

onde,

r = é a separação intermolecular

K_{12} , K'_{12} , γ e γ' = são constantes e $\gamma > \gamma'$.

Em geral, é conveniente usar a energia potencial de interação $\psi(r)$, que se relaciona com F através de,

$$F(r) = - \frac{d\psi}{dr} \quad (3.2)$$

Quando $\psi(r) = 0$, r torna-se igual a,

$$\sigma_{12} \equiv \left[\frac{K_{12} (\gamma' - 1)}{K'_{12} (\gamma - 1)} \right]^{\frac{1}{\gamma - \gamma'}} \quad (3.3)$$

Por outro lado, o valor mínimo de $\psi(r)$ corresponde a,

$$\epsilon_{12} \equiv \frac{\gamma - \gamma'}{(\gamma - 1)(\gamma' - 1)} \left[\frac{K'_{12} \gamma^{-1}}{K_{12} \gamma'^{-1}} \right]^{\frac{1}{\gamma - \gamma'}} \quad (3.4)$$

Os parâmetros σ_{12} e ϵ_{12} , que têm dimensões de comprimento e energia, respectivamente, são constantes características das moléculas que colidem.

Em termos de σ_{12} e ϵ_{12} , $\psi(r)$ se escreve,

$$\psi(r) = \beta \epsilon_{12} \left\{ (\sigma_{12}/r)^{\gamma-1} - (\sigma_{12}/r)^{\gamma'-1} \right\} \quad (3.5)$$

onde,

$$\beta = \frac{1}{\gamma-\gamma'} \left[\frac{(\gamma-1)^{\gamma-1}}{(\gamma'-1)^{\gamma'-1}} \right]^{\frac{1}{\gamma-\gamma'}} \quad (3.6)$$

Para moléculas esféricas e não polares, tomando-se $\gamma = 13$ e $\gamma' = 7$, $\psi(r)$ é denominado o potencial de Lennard-Jones 12-6,

$$\psi(r) = 4 \epsilon_{12} \left\{ (\sigma_{12}/r)^{12} - (\sigma_{12}/r)^6 \right\} \quad (3.7)$$

3.3 - O POTENCIAL DE SUTHERLAND

Para o caso em que $K_{12} \gg K'_{12}$, conforme a eq.(3.1), a parte atrativa do potencial de interação pode ser considerada como uma perturbação sobre a parte repulsiva e os termos de $\theta(K'_{12})$ desprezados. Assim, para a distribuição de energia potencial de Sutherland,

$$\begin{aligned} \psi(r) &= \infty & r < \sigma_{12} \\ \psi(r) &= -\epsilon_{12} \left(\frac{\sigma_{12}}{r} \right)^\delta & r > \sigma_{12} \end{aligned} \quad (3.8)$$

3.4 - AS INTEGRAIS DE COLISÃO PARA O POTENCIAL DE LENNARD-JONES

Os coeficientes de transporte, na sua forma mais operacional, são apresentados (equações (4.1) e (5.1)) em função de $\Omega_{12}^{(l)*}(r)$, definida por,

$$\Omega_{12}^{(l)*}(r) = \frac{\Omega_{12}^{(l)}(r)}{\Omega_{12}^{(l)}(r)} \text{ esferas rígidas} \quad (3.9)$$

onde,

$\Omega_{12}^{(2)*}(r)$ - significa fisicamente o desvio de qualquer modelo particular em relação ao modelo ideal de esferas rígidas, e

$\Omega_{12}^{(2)}(r)$ esferas rígidas - representa a integral de colisão para um potencial de interação caracterizado por

$$\psi(r) = \infty \quad r < \sigma_{12} \quad (3.10)$$

$$\psi(r) = 0 \quad r \geq \sigma_{12}$$

Para o potencial de Lennard-Jones 12-6, as integrais $\Omega_{12}^{(2)*}$ foram calculadas por Hirschfelder, Bird e Spotz [9] e encontram-se tabeladas [10], em função da temperatura reduzida T^* , definida por,

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon_{12}} \quad (3.11)$$

onde,

k = é a constante de Boltzmann, em ergs/ $^{\circ}$ K

T = é a temperatura da mistura gasosa, em $^{\circ}$ K .

Os valores das integrais de colisão $\Omega_{12}^{(1)*}$ e $\Omega_{12}^{(2)*}$ foram ajustados em função de T^* , através do método dos mínimos quadrados, usando-se o programa TRALE ("Tradutor de Linguagem Estatística") [41] que auxilia em cálculos estatísticos de análise de regressão.

A faixa de variação de T^* é de 0,30 a 400 . Foram testadas várias expressões de ajuste e diversas divisões deste intervalo. As que melhores resultados apresentam estão especificadas nas Tabelas 1 e 2.

TABELA 1 - Ajuste de $1/\Omega_{12}^{(1)*}$

INTERVALO	EXPRESSÃO	ERRO MÉD. %	ERRO MÁX. %	INCID. ERRO MÁX. (T*)	COEFICIENTES
$0,3 \leq T^* \leq 1$	$A+B \log T^* + C(\log T^*)^2$	0.122	0.289	0.3	A=0.6947149 B=0.3532452 C=0.07254353
$1 < T^* \leq 5$	$A+B \log T^* + C(\log T^*)^2$	0.101	0.288	1.35	A=0.6932474 B=0.3682931 C=-0.03761072
$5 < T^* \leq 400$	$A+B \log T^* + C(\log T^*)^2$	0.238	0.574	10	A=0.9297301 B=0.1365968 C=0.01791597

TABELA 2 - Ajuste de $1/\Omega_{12}^{(2)*}$

INTERVALO	EXPRESSÃO	ERRO MÉD. %	ERRO MÁX. %	INCID. ERRO MÁX. (T*)	COEFICIENTES
$0,3 \leq T^* \leq 1$	$A+B \log T^* + C(\log T^*)^2$	0.118	0.312	0.7	A=0.6299364 B=0.3267562 C=0.08434581
$1 < T^* \leq 5$	$A+B \log T^* + C(\log T^*)^2$	0.131	0.346	1.3	A=0.6282351 B=0.3507949 C=-0.04355442
$5 < T^* \leq 400$	$A+B \log T^* + C(\log T^*)^2$	0.214	0.535	10	A=0.8568981 B=0.1200886 C=0.01384311

3.5 - AS INTEGRAIS DE COLISÃO PARA O POTENCIAL DE SUTHERLAND

Definindo-se

$$y = b/r \quad (3.12)$$

$$y_0 = b/\sigma_{12} \quad (3.13)$$

$$y_m = b/r_m \quad (3.14)$$

a eq. (2.3) correspondente ao ângulo de desvio para o potencial de Sutherland torna-se,

$$\chi = \Pi - 2 \int_0^{y_m} \left(1 - y^2 + \frac{\epsilon_{12}(y/y_0)^\delta}{kT y^2} \right)^{-1/2} dy \quad (3.15)$$

Encontros cujos parâmetros de impacto seja superior a σ_{12} induzem, neste caso, um termo proporcional a K_{12}^2 no integrando de $\Omega_{12}^{(2)}(r)$, correspondente a $1 - \cos^2 \chi$, [7], podendo ser desprezado, em coerência com a secção (3.3). Isto implica: i) em considerar apenas encontros cujo parâmetro de impacto esteja entre 0 e σ_{12} ; e ii) em fazer r_m , a distância mínima entre os centros das moléculas em cada colisão, igual a σ_{12} (ou $y_m = y_0$).

Expressando o integrando em séries de Taylor em ϵ_{12}/kT na equação (3.15), obtém-se,

$$\chi = \chi_0 + A \frac{\epsilon_{12}}{kT} \quad (3.16)$$

onde,

$$\chi_0 = \Pi - 2 \int_0^{y_0} (1 - y^2)^{-1/2} dy \quad (3.17)$$

é o ângulo de desvio para esferas rígidas e

$$A = \frac{1}{y^2 y_0^\delta} \int_0^{y_0} (1 - y^2)^{-3/2} y^\delta dy \quad (3.18)$$

Sendo,

$$\Omega_{12}^{(\ell)}(r)_{\text{esferas r\u00edgidas}} = \frac{\sigma_{12}^2}{8} \left(\frac{2 \pi kT}{m_0 M_1 M_2} \right)^{1/2} \left[2 - \frac{1+(-1)^\ell}{1+\ell} \right] (r+1)! \quad (3.19)$$

onde, obt\u00e9m-se de acordo com as equa\u00e7\u00f5es (2.91) e (3.9),

$$\Omega_{12}^{(\ell)*}(r) = \frac{4 \iint e^{-\gamma^2} \gamma^{2r+2} (1 - \cos^\ell \chi) b db d(\gamma^2)}{\sigma_{12}^2 \left[2 - \frac{1+(-1)^\ell}{1+\ell} \right] (r+1)!} \quad (3.20)$$

que para $\ell = 1$, usando-se a eq. (3.16) e expandindo

$$\cos\left(A \frac{\epsilon_{12}}{kT}\right) \quad \text{e} \quad \sin\left(A \frac{\epsilon_{12}}{kT}\right)$$

em s\u00e9ries de Taylor em $\frac{\epsilon_{12}}{kT}$, torna-se

$$\begin{aligned} \Omega_{12}^{(1)*}(r) &= \frac{2}{\sigma_{12}^2 (r+1)!} \iint e^{-\gamma^2} \gamma^{2r+2} (1 - \cos \chi_0) b db d(\gamma^2) + \\ &+ \left[\frac{2}{\sigma_{12}^2 (r+1)!} \iint e^{-\gamma^2} \frac{\gamma^{2r+2} 2y_0 (1-y_0^2)^{1/2}}{\gamma^2 y_0^\delta} (1-y^2)^{-3/2} \cdot \right. \\ &\left. \cdot y^\delta b dy db d(\gamma^2) \right] \frac{\epsilon_{12}}{kT} \quad (3.21) \end{aligned}$$

Substituindo b e db de acordo com as equa\u00e7\u00f5es (3.12), (3.13) e (3.14),

$$\Omega_{12}^{(1)*}(r) = 1 + \left[\frac{4}{(r+1)!} \int_0^\infty e^{-\gamma^2} (\gamma^{2r}) d(\gamma^2) \right]$$

$$\left[\int_0^1 y_0^{2-\delta} (1-y_0^2)^{1/2} dy_0 \int_0^{y_0} y^\delta (1-y^2)^{-3/2} dy \right] \frac{\epsilon_{12}}{kT} \quad (3.22)$$

Como, genericamente,

$$\int_0^\infty e^{-\alpha C^2} C^r dC = \frac{1}{2} \alpha^{-1/2} (r+1) \left(\frac{r-1}{2}\right)! \quad (3.23)$$

vem que, na equação (3.22)

$$\frac{4}{(r+1)!} \int_0^\infty e^{-\gamma^2} (\gamma^{2r}) d(\gamma^2) = \frac{4}{r+1} \quad (3.24)$$

e a equação (3.22) torna-se

$$\Omega_{12}^{(1)}(r)^* = 1 + \frac{I_{1r}(\delta)}{T^*} \quad (3.25)$$

com

$$I_{1r}(\delta) = \frac{4}{r+1} I_1(\delta) \quad (3.26)$$

e

$$I_1(\delta) = \int_0^1 y_0^{2-\delta} (1-y_0^2)^{1/2} dy_0 \int_0^{y_0} y^\delta (1-y^2)^{-3/2} dy \quad (3.27)$$

Esta integral converge no intervalo 0 - 1 e seu resultado, obtido pela regra de Simpson, em função de δ é dado pela Tabela 3.

TABELA 3 - Valores de $I_1(\delta)$

δ	2	3	4	6	8
$I_1(\delta)$	0.1331	0.1138	0.1005	0.0833	0.0722

Para $\ell = 2$, a eq. (3.20) torna-se

$$\Omega_{12}^{(2)}(r)^* = \frac{3 \iint e^{-\gamma^2} \gamma^{2r+2} (1-\cos^2 \chi) b db d(\gamma^2)}{\sigma_{12}^2 (r+1)!} \quad (3.28)$$

onde, pela eq. (3.16),

$$\cos^2 \chi = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left[\cos 2\chi_0 \cos \frac{2A \epsilon_{12}}{kT} - \sin 2\chi_0 \sin \frac{2A \epsilon_{12}}{kT} \right] \quad (3.29)$$

Expandindo em série de Taylor $\cos \frac{2A \epsilon_{12}}{kT}$ e $\sin \frac{2A \epsilon_{12}}{kT}$ em $\frac{\epsilon_{12}}{kT}$,

$$\begin{aligned} \Omega_{12}^{(2)*}(r) &= \frac{3}{\sigma_{12}^2 (r+1)!} \iint e^{-\gamma^2} \gamma^{2r+2} (1 - \cos^2 \chi_0) \text{ bdb d}(\gamma^2) + \\ &+ \frac{3}{\sigma_{12}^2 (r+1)!} \left[8 \iint e^{-\gamma^2} \gamma^{2r+2} y_0^3 (1 - y_0^2)^{1/2} \cdot \right. \\ &\cdot \text{ bdb d}(\gamma^2) - 4 \iint e^{-\gamma^2} \gamma^{2r+2} y_0 (1 - y_0^2)^{1/2} \cdot \\ &\left. \cdot \text{ bdb d}(\gamma^2) \right] A \frac{\epsilon_{12}}{kT} \quad (3.30) \end{aligned}$$

De acordo com a eq. (3.19), o primeiro termo de $\Omega_{12}^{(2)*}(r)$ é igual a 1, de modo que

$$\begin{aligned} \Omega_{12}^{(2)*}(r) &= 1 + \frac{24}{(r+1)!} \int_0^\infty e^{-\gamma^2} \gamma^{2r+1} d(\gamma) \cdot \\ &\cdot \left[\int_0^1 (2y_0^{4-\delta} - y_0^{2-\delta}) (1 - y_0^2)^{1/2} \sigma_{12}^2 dy_0 \int_0^{y_0} y^\delta \cdot \right. \\ &\left. \cdot (1 - y^2)^{-3/2} dy \right] \frac{\epsilon_{12}}{kT} \quad (3.31) \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} \Omega_{12}^{(2)*}(r) &= 1 + \frac{12}{r+1} \left[\int_0^1 (2y_0^{4-\delta} - y_0^{2-\delta}) (1 - y_0^2)^{1/2} dy_0 \cdot \right. \\ &\left. \cdot \int_0^{y_0} (1 - y^2)^{-3/2} y^\delta dy \right] \frac{\epsilon_{12}}{kT} \quad (3.32) \end{aligned}$$

Numa forma condensada,

$$\Omega_{12}^{(2)*}(r) = 1 + \frac{4}{r+1} \frac{I_2(\delta)}{T^*} \quad (3.33)$$

onde,

$$I_2(\delta) = \int_0^1 (6y_0^{4-\delta} - 3y_0^{2-\delta}) (1-y_0^2)^{1/2} dy_0 \cdot \int_0^{y_0} (1-y^2)^{-3/2} y^\delta dy \quad (3.34)$$

A integral (3.34) converge no intervalo 0-1 e o resultado, obtido pela regra de Simpson, é dado pela Tabela 4.

TABELA 4 - Valores de $I_2(\delta)$

δ	2	3	4	6	8
$I_2(\delta)$	0.1752	0.1589	0.1467	0.1302	0.1167

Baseando-se nos ajustes das Tabelas 1 e 2, há condições de obter-se os coeficientes de transporte, para o potencial de Lennard-Jones.

Pelas equações (3.25) e (3.33), em conjunto com as Tabelas 3 e 4, obtêm-se os coeficientes de transporte, para o potencial de Sutherland, todos em função de $\Omega_{12}^{(1)*}(r)$ ou $\Omega_{12}^{(2)*}(r)$.

Em [38], apresenta-se uma expressão de ajuste para $\frac{1}{\Omega_{12}^{(2)*}(2)}$, obtida por Luft e Kharbanda,

$$\frac{1}{\Omega_{12}^{(2)*}(2)} = 0.697 (1 + 0.323 \ln T^*) \quad (3.35)$$

que fornece um desvio médio, em toda a faixa de temperaturas reduzidas T^* (0.3 a 400), da ordem de 2%.

C A P Í T U L O I V

=====

O COEFICIENTE DE VISCOSIDADE DE SISTEMAS GASOSOS A UM COMPONENTE

4.1 - EXPRESSÕES GERAIS

O problema da determinação do coeficiente de viscosidade de sistemas gasosos a um componente, a partir de parâmetros de colisão, foi sucessivamente abordado por Maxwell [1] que, supondo as moléculas comportando-se como esferas rígidas, obteve uma expressão em que há independência entre viscosidade e pressão, Maxwell [2], baseando-se nas interações entre moléculas segundo uma força inversamente proporcional à quinta potência de sua separação, Chapman [5], que obteve o coeficiente de viscosidade para três modelos de interação molecular: i) centros de força inversamente proporcionais à n-ésima potência da distância mútua; ii) esferas rígidas elásticas; e iii) esferas rígidas e lásticas envolvidas por um campo de forças atrativo, Enskog [6], que através da obtenção da segunda aproximação à solução da equação de Boltzmann, obteve expressões análogas às de Chapman para os modelos mencionados e Chapman e Cowling [7], que expressam a viscosidade, em primeira aproximação, em termos da integral de colisão $\Omega_{(2)}^{(2)*}$,

$$\mu = 0.002669 \frac{(M)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_{(2)}^{(2)*}} \quad (4.1)$$

onde, $\Omega_{(2)}^{(2)*}$ é definido pela eq. (3.9) e M é a massa molecular do componente.

4.2 - MODELO DE SUTHERLAND

Para este tipo de interação molecular, conforme a equação (3.33),

$$\Omega_{(2)}^* = 1 + \frac{4}{3} \frac{I_2(\delta)}{T^*} \quad (4.2)$$

Admitindo, para a parte atrativa do potencial, uma variação de acordo com $\delta = 6$ e utilizando os resultados da Tabela 4, a equação (4.1) torna-se,

$$\mu = \frac{267 \times 10^{-7}}{\sigma^2} (MT)^{1/2} / \left[1 + 0.1736 (\epsilon/k)/T \right] \quad (4.3)$$

que reescrita fornece,

$$267 \times 10^{-7} (MT)^{1/2} / \mu = \sigma^2 \left[1 + 0.1736 (\epsilon/k)/T \right] \quad (4.4)$$

Da equação (4.4) verifica-se que σ^2 e $0.1736 \sigma^2 \epsilon/k$ podem ser interpretados como os coeficientes A e B, respectivamente, de um ajuste na forma $A + B/T$, com,

$$\sigma = A^{1/2} \quad (4.5)$$

$$\epsilon/k = B / 0.1736 A \quad (4.6)$$

Utilizando-se o métodos dos mínimos quadrados, de acordo com o programa TRALE (secção 3.4), os coeficientes A e B foram obtidos a partir dos dados experimentais disponíveis em [7], [10], [12], [38] e [39] para 15 gases (Tabela 8). Introduzindo estes dados na equação (4.3), os coeficientes de viscosidade podem então ser determinados.

4.3 - MODELO DE LENNARD-JONES

A partir da equação (4.1) e da Tabela 2, a viscosidade de um gás simples, para este potencial, é dada por,

$$\mu = \frac{267 \times 10^{-7}}{\sigma^2} (MT)^{1/2} [A + B \log T^* + C (\log T^*)^2] \quad (4.7)$$

onde,

A, B e C são os coeficientes de ajustes obtidos na Tab. 2.

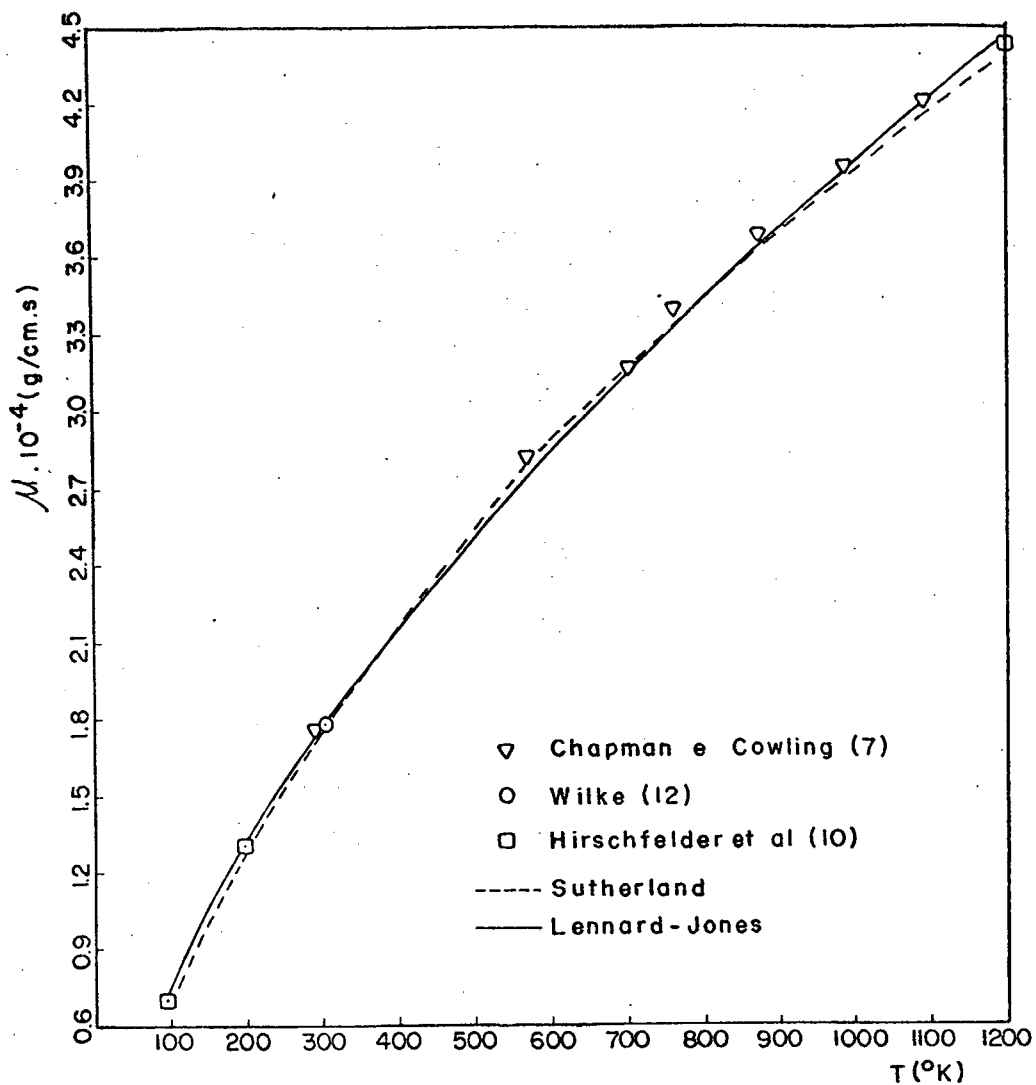


FIG 1- O COEFICIENTE DE VISCOSIDADE DO NITROGÊNIO.

Tab.-5: Coeficiente de Viscosidade do Nitrogênio

tempe- ratura (o K)	μ exp. X10g/cms	Sutherland $E/k=560.60K, C=3.213\text{\AA}$		Lennard-Jones $E/k=79.8^{\circ}K, C=3.749\text{\AA}$		Ref. μ exp.
		μ X10g/cms	erro %	μ X10g/cms	erro %	
100.00	698	693.8	0.61	709.0	1.58	10
200.00	1295	1302.3	0.56	1299.3	0.33	10
293.10	1746	1759.4	0.77	1740.1	0.34	7
298.20	1768	1782.3	0.81	1762.2	0.32	12
300.20	1781	1791.2	0.57	1770.9	0.57	12
572.30	2797	2798.9	0.07	2759.4	1.34	7
701.30	3141	3183.4	1.35	3150.6	0.31	7
763.30	3374	3354.4	0.58	3329.6	1.31	7
873.30	3664	3639.8	0.66	3635.3	0.78	7
986.30	3930	3913.0	0.43	3935.6	0.14	7
1098.30	4192	4167.4	0.59	4221.5	0.71	7
1200.00	4452	4386.3	1.47	4472.5	0.46	10

4.4 - RESULTADOS E COMPARAÇÕES

A expressão de Sutherland para a viscosidade tem sido usada na forma,

$$\mu = \frac{267 \times 10^{-7}}{\sigma^2} (MT)^{1/2} / [1 + S/T] \quad (4.8)$$

onde S (a constante de Sutherland), é calculada a partir de dados de viscosidade em duas temperaturas próximas T e T', usando-se [7],

$$\frac{\mu}{\mu'} = \left(\frac{T}{T'}\right)^{3/2} \frac{T' + S}{T + S} \quad (4.9)$$

A equação (4.8) sendo interpretada mais como uma forma de ajuste a estes dados, em intervalos pequenos de temperatura, do que como uma lei real da variação da viscosidade com a temperatura.

Da mesma forma, Hirschfelder, Curtiss e Bird [10] apresentam uma comparação entre os diversos modelos para o cálculo da viscosidade de sistemas gasosos a um componente, e atribuem ao modelo de Sutherland uma boa aproximação apenas entre 100 e 250 °K para o N₂ e Ne, p.ex.

Neste trabalho, procura-se mostrar que, quando os parâmetros de colisão σ e ϵ/k são interpretados simultaneamente como coeficientes de ajustes à realidade experimental (secção 4.2), a aproximação obtida com estes parâmetros torna-se bastante boa (superior, na maioria dos casos, à aproximação de Lennard-Jones), mesmo em faixas amplas de temperatura.

Assim, a Figura 1 mostra a variação do coeficiente de viscosidade do nitrogênio com a temperatura, numa faixa entre 100 °K e 1200 °K, os erros médios e máximos sendo, respectivamente, de 0.71% e 1.47% (Tabela 8, cols. 5 e 6), para o modelo de Sutherland, e de 0.683% e 1.58% (Tabela 8, cols. 9 e 10) para o modelo de Lennard-Jones.

Na Figura 2, é estabelecida a variação do coeficiente de viscosidade da amônia, constituída de moléculas polarizadas,

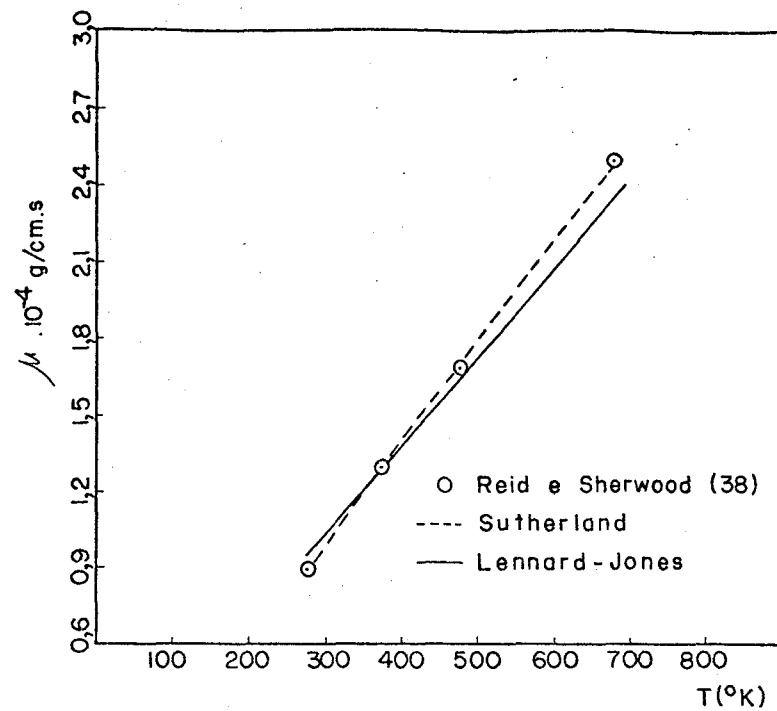


FIG.2 - O COEFICIENTE DE VISCOSIDADE DA AMÔNIA.

Tab.-6: Coeficiente de Viscosidade da Amônia

temperatura (o K)	μ exp. $\times 10^{-7}$ g/cms	Sutherland $\epsilon/k=4224.7^\circ\text{K}, \sigma=2344\text{\AA}$		Lennard-Jones $\epsilon/k=558.3^\circ\text{K}, \sigma=2.9\text{\AA}$		Ref. μ exp.
		μ $\times 10^{-7}$ g/cms	erro %	μ $\times 10^{-7}$ g/cms	erro %	
273.15	900	899.1	0.10	951.5	5.73	38
373.15	1310	1305.9	0.31	1295.7	1.09	
473.15	1690	1710.0	1.18	1647.7	2.50	
673.15	2510	2489.2	0.83	2353.4	6.24	

numa faixa de temperaturas entre 273.15 °K e 673.15 °K, os erros médios e máximos sendo, respectivamente, de 3.889% e 6.24% (Tabela 8, cols. 9 e 10) para o modelo de Lennard-Jones, e de 0.61% e 1.18% (Tabela 8, cols. 5 e 6) para o modelo de Sutherland.

Na Figura 3, o coeficiente de viscosidade do dióxido de enxofre é mostrado no intervalo de 255.37 °K a 588.71 °K, apresentando erros médios e máximos de 0.64% e 1.46% (Tabela 8, cols. 5 e 6) para o modelo de Sutherland, e de 2.752% e 6.15% (Tabela 8, cols. 9 e 10) para o modelo de Lennard-Jones.

As Tabelas 5, 6 e 7 apresentam os resultados dos cálculos para o coeficiente de viscosidade dos gases N₂, NH₃ e SO₂ mencionados acima, os erros médios (Tab.8, cols. 4 e 6) sendo calculados como a média aritmética dos desvios em valor absoluto das equações (4.3) e (4.7) em relação aos dados experimentais (col.2) nas temperaturas mostradas (col. 1).

A Tabela 8 apresenta uma síntese da análise do coeficiente de viscosidade para 15 gases, os erros médios (cols. 5 e 9) variando, respectivamente, de 0.05% para o álcool etílico a 1.96% para o neônio, no modelo de Sutherland, e de 0.153% para o acetato de etila a 3.889% para a amônia, no modelo de Lennard-Jones. Para este modelo, os valores de ϵ/k e σ (cols. 7 e 8) utilizados foram os obtidos em [10].

Os resultados, apesar de obviamente não validarem o potencial de Sutherland como um modelo real de interação molecular - o que é sentido, em parte, pela dispersão dos valores de σ e ϵ/k que ocorre, quando se usa diferentes pares de temperaturas - propiciam expressões simples e precisas para o cálculo dos coeficientes de viscosidade de sistemas gasosos a um componente, em faixas extensas de temperatura.

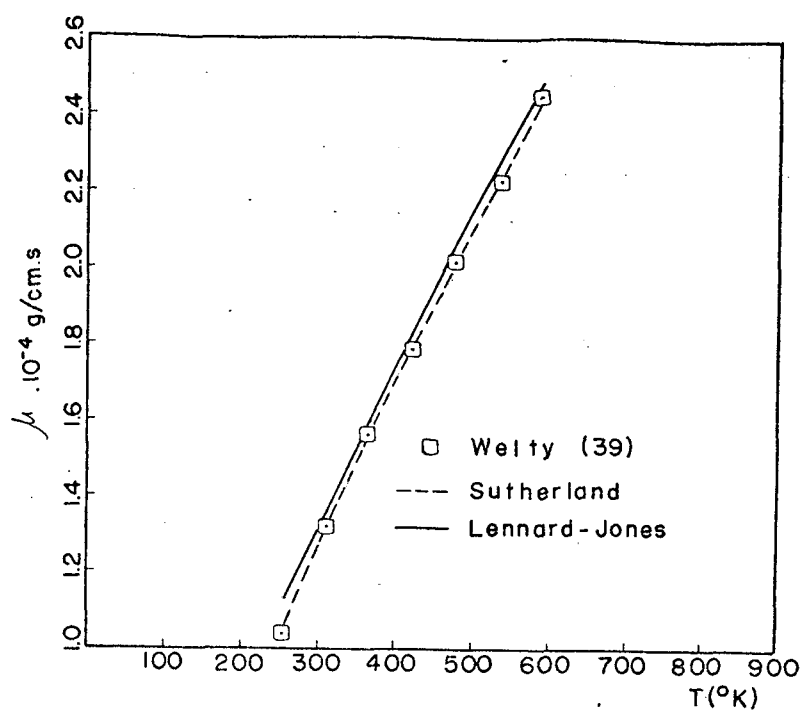


FIG. 3 - O COEFICIENTE DE VISCOSIDADE DO DIOXIDO DE ENXOFRE.

Tab. - 7: Coeficiente de Viscosidade do Dióxido de Enxofre

tempe- ratura (o K)	μ experi- mental $\times 10^7$ /cms	Sutherland $E/k=2380.4^\circ K, G=3522\text{\AA}$		Lennard-Jones $E/k=335.4^\circ K, G=4.112\text{\AA}$		Ref. μ exp.
		μ $\times 10^7$ /cms	erro %	μ $\times 10^7$ /cms	erro %	
255.37	1 04 1	1 05 1.7	1.03	1 10 5.0	6.15	39
310.93	1 32 4	1 30 4.6	1.46	1 34 9.8	1.95	
366.48	1 5 6 2	1 55 0.5	0.74	1 59 4.4	2.08	
422.04	1 7 8 5	1 78 8.6	0.20	1 83 4.5	2.77	
477.59	2 0 0 8	2 01 8.9	0.54	2 06 2.6	2.72	
533.15	2 2 3 2	2 24 1.5	0.42	2 28 0.5	2.18	
588.71	2 4 5 5	2 45 6.6	0.06	2 48 9.5	1.41	

Tab.- 8: Viscosidade de Gases Simples

Gás	Faixa de temperatura (oK)	Sutherland				Lennard-Jones				Ref. μ exp.
		ϵ/k (oK)	\bar{G} (Å)	erro med. de μ (%)	erro max. de μ (%)	ϵ/k (oK)	\bar{G} (Å)	erro méd. de μ (%)	erro max. de μ (%)	
N ₂	100 1 200	561	3.213	0.71	1.47	79.80	3.749	0.68	1.58	7,10,12
O ₂	100 800	673	3.018	0.39	0.84	113.00	3.433	0.56	1.34	10
A	100 1 200	720	3.012	1.14	1.89	116.00	3.465	1.06	2.29	10,12
CO ₂	173 1 200	1 354	3.390	0.54	1.27	213.00	3.897	0.85	1.55	10,12,38
CH ₄	100 773	781	3.370	1.06	2.00	144.00	3.796	0.93	3.87	10,38
NH ₃	273 673	4225	2.344	0.61	1.18	558.30	2.900	3.89	6.24	38
H ₂	255 1 088	606	2.335	0.95	2.31	38.00	2.915	1.26	2.71	12,39
He	255 1 088	444	1.914	0.84	2.20	10.22	2.576	1.18	2.63	12,39
Ne	100 1 000	318	2.339	1.96	3.35	27.50	2.858	1.20	3.21	10,12
SO ₂	255 588	2380	3.522	0.64	1.46	335.40	4.112	2.75	6.15	39
CO	255 1 088	789	3.069	0.73	1.47	110.00	3.590	1.00	2.35	39
Ar	255 1 088	636	3.146	0.25	0.63	84.00	3.689	0.92	1.36	39
Acetona	373 598	3300	4.072	0.18	0.26	560.20	4.600	0.58	1.76	38
Alcool etílico	383 573	2403	3.905	0.05	0.08	362.60	4.530	0.41	0.56	38
Acetato de etila	398 598	3047	4.619	0.18	0.22	521.30	5.205	0.15	0.35	38

C A P Í T U L O V
=====

O COEFICIENTE DE DIFUSÃO ORDINÁRIA

5.1 - EXPRESSÕES GERAIS

Estudos sobre o coeficiente de difusão ordinária foram efetuados por Maxwell [1] sem sucesso no entanto, Maxwell [2], admitindo as moléculas como centros de forças inversamente proporcionais à quinta potência da distância entre seus centros, Chapman [5] que considerando três tipos de interação molecular: i) centros de força inversamente proporcionais à n-ésima potência da distância mútua; ii) esferas rígidas elásticas; e iii) esferas rígidas elásticas envolvidas por um campo de forças atrativo, obteve D_{12} proporcional à temperatura absoluta, em termos das integrais de colisão do tipo $\Omega_{12}^{(2)}$ (s) definidos no Capítulo II, e Enskog [6] que obteve D_{12} proporcional a $T^{3/2}/\Omega_{12}^{(1)}$ (1) para os mesmos modelos.

Chapman e Cowling [7] expressam o coeficiente de difusão ordinária, em primeira aproximação, na forma,

$$D_{12} = \frac{0.002628}{p \sigma_{12}^2} \left[T^3 \left(\frac{M_1 + M_2}{2M_1 M_2} \right)^{1/2} / \Omega_{12}^{(1)*} \right] \quad (5.1)$$

ondê, $\Omega_{12}^{(1)*}$ é definido pela equação (3.9); M_1, M_2 são as massas moleculares dos componentes; p = pressão em atm.; T = temperatura em °K.

Da equação (5.1), o coeficiente de difusão ordinária em primeira aproximação independe das proporções dos componentes da mistura. Em misturas onde $m_2/m_1 \gg 1$, a concentração dos componentes pode contudo influir sobre a difusão, acarretando variações de até 6% [7], devendo-se neste caso tomar a segunda aproximação da equação (5.1).

Medições precisas do coeficiente de difusão em termos da concentração dos componentes são, no entanto, muito raras e difíceis de serem obtidas ([34] e [35], p.ex.), o que impede uma avaliação correta da segunda aproximação deste coeficiente em relação a dados experimentais. Em virtude disso, a equação (5.1) é usada neste trabalho, inclusive para sistemas onde $m_2/m_1 \gg 1$.

A obtenção dos parâmetros de colisão σ_{12} e ϵ_{12}/k para sistemas com moléculas diferentes pode ser feita: i) através de leis de combinação empíricas a partir dos parâmetros σ e ϵ/k dos componentes (a mais conhecida associa $(\sigma_1 + \sigma_2)/2$ a σ_{12} e $(\epsilon_1 \cdot \epsilon_2)^{1/2}$ a ϵ_{12}); ii) usando-se diretamente os dados de difusão.

As leis de combinação mostraram-se adequadas apenas em alguns casos, quando usadas em conjunção com o modelo Exp-6 (p. ex., H_e-A , H_e-CO_2 , H_2-CO_2 , [23]).

A obtenção de σ_{12} e ϵ_{12}/k diretamente a partir de dados experimentais, por outro lado, fica complicada pelo erro a que estão sujeitas as medições do coeficiente de difusão - chegando, em alguns casos, à faixa de 3-5% (v., p.ex. [28], exp. de cromatógrafo) e mesmo superiores - e pela dependência, colocada acima, do coeficiente de difusão da concentração dos componentes.

Neste trabalho, os parâmetros de colisão σ_{12} e ϵ_{12}/k são obtidos diretamente a partir dos dados de difusão, tanto para o modelo de Lennard-Jones, quanto para o modelo de Sutherland procurando-se, sempre que possível, utilizar dados confiáveis com desvios de medição previstos - fazendo-se, em adição, uma análise comparativa dos métodos de obtenção destes parâmetros, através do cálculo dos erros médios e máximos em relação aos dados de difusão.

5.2 - MODELO DE SUTHERLAND

De acordo com as equações (3.25) e (3.26), para este potencial,

$$\Omega_{12}^{(1)*} = 1 + \frac{2 \Gamma_1(\delta)}{\Gamma^*} \quad (5.2)$$

TABELA 9 - Métodos de obtenção dos parâmetros de colisão, modelo de Lennard-Jones

PAR	ϵ_{12}/k (OK)	σ_{12} (Å)	MÉTODOS DE OBTENÇÃO	REF.
He-	50.340	2.417	dados de difusão	(*)
	14.700	2.750	dados de viscosidade regras de combinação	9
	23.700	2.640	dados de difusão	35
He-	117.252	2.609	dados de difusão	(*)
	27.300	3.059	dados de viscosidade regras de combinação	9
	24.500	3.059	dados de difusão	9
	30.100	3.059	dados de viscosidade de misturas	9
	40.200	2.980	dados de difusão	35
Ne-	66.447	3.082	dados de difusão	(*)
	64.500	3.098	dados de difusão - método de intersecção	21
	69.500	3.067	dados de difusão e viscos. de misturas	21
	67.600	3.079	dados de difusão ter- mica	21
	66.600	3.104	dados de viscosidade regras de combinação	21
A	66.500	3.110	dados de viscosidade regras de combinação	9
	61.700	3.110	dados de difusão	35

PAR	ϵ_{12}/k (OK)	σ_{12} (Å)	MÉTODOS DE OBTENÇÃO	REF.
H ₂ - He	67.480	2.457	dados de difusão	(*)
	146.840	2.735	dados de difusão	(*)
H ₂ - A	64.300	3.193	dados de viscosidade regras de combinação	9
	64.100	3.193	dados de difusão	9
H ₂ - O ₂	67.344	3.186	dados de difusão	(*)
	61.400	3.201	dados de viscosidade regras de combinação	9
	58.200	3.201	dados de difusão	9
	59.800	3.201	dados de viscosidade de misturas	9
	152.000	2.825	dados de difusão	7
H ₂ - CO	82.779	3.215	dados de difusão	(*)
	60.600	3.279	dados de viscosidade regras de combinação	9
O ₂ - A	65.000	3.279	dados de difusão	9
	297.350	2.824	dados de difusão	(*)
	119.000	3.426	dados de viscosidade regras de combinação	9
	95.200	3.426	dados de difusão	9

(*) - este trabalho.

(continuação) - TABELA 9 - Métodos de obtenção dos parâmetros de colisão, modelo de Lennard-Jones

PAR	ϵ_{12}/k (OK)	σ_{12} (Å)	MÉTODOS DE OBTENÇÃO	REF.
N ₂ ⁻ NH ₃	127.020	3.552	dados de difusão	(*)
	130.231	3.454	dados de difusão	(*)
H ₂ ⁻ N ₂	109.404	3.354	dados de difusão	(*)
	85.600	3.424	dados de viscosidade regras de combinação	9
S _O ₂	96.200	3.424	dados de difusão	9
	225.057	4.248	dados de difusão	(*)
C _O ₂	347.000	4.040	dados de viscos.; mét. gráf. e regras comb.	26
	177.389	3.653	dados de difusão	(*)
A- Xe	144.000	3.795	dados de difusão	17
	178.000	3.650	dados de difusão	35
Ne- C _O ₂	169.447	2.887	dados de difusão	(*)
	82.400	3.392	dados de difusão e difusão térmica	24
H ₂ ⁻ SF ₆	395.602	2.931	dados de difusão	(*)
	320.000	3.880	dados de difusão	16

PAR	ϵ_{12}/k (OK)	σ_{12} (Å)	MÉTODOS DE OBTENÇÃO	REF.
CO ₂	189.218	3.844	dados de difusão	(*)
	150.000	4.020	dados de difusão	15
N ₂ O	204.000	3.940	dados de viscosidade	15
	204.000	3.938	dados de viscosidade regras de combinação	9
	183.000	3.938	dados de difusão	9
	190.000	3.938	dados de viscosidade de misturas	9
	503.340	2.209	dados de difusão	(*)
	67.500	3.257	método interseção	21
Ne- Kr	63.500	3.291	dados de difusão e viscosid. misturas	21
	64.900	3.267	dados de difusão térmica	21
	82.400	3.200	dados de viscosidade regras de combinação	21
	69.800	3.240	dados de difusão	35
CH ₄ CO ₂	264.647	3.328	dados de difusão	(*)
	161.000	3.909	dados de viscosidade regras de combinação	9
	126.000	3.909	dados de difusão	9

(*) - Este trabalho.

(continuação) - TABELA 9 - Métodos de obtenção dos parâmetros de colisão, modelo de Lennard-Jones

PAR	ϵ_{12}/k (OK)	σ_{12} (A)	MÉTODOS DE OBTENÇÃO	REF.
NH ₃ A	297.023	3.050	dados de difusão	(*)
	221.000	3.271	dados de viscosidade regras de combinação	25
	224.650	3.286	dados de difusão	25, 7
N ₂ CO ₂	95.196	3.836	dados de difusão	(*)
	219.100	3.496	dados de condutibilidade dade térmica	22
	93.300	3.839	dados de difusão	9
	93.900	3.839	dados de difusão	9
	100.000	3.839	dados de difusão	9
	157.000	3.516	dados de difusão	20
	130.400	3.823	dados de viscosidade	20
N ₂ A	132.000	3.839	dados de viscosidade regras de combinação	9
	154.000	3.520	dados de difusão	7
	294.520	2.876	dados de difusão	(*)
NH ₃ Kr	107.000	3.550	dados de viscosidade regras de combinação	9
	83.800	3.550	dados de difusão	9
	264.950	3.349	dados de difusão	25

PAR	ϵ_{12}/k (OK)	σ_{12} (A)	MÉTODOS DE OBTENÇÃO	REF.
N ₂ CO	51.240	3.810	dados de difusão	(*)
	100.000	3.636	dados de viscosidade regras de combinação	9
	68.200	3.636	dados de difusão	9
N ₂ -O ₂	104.000	3.636	dados de viscosidade de misturas	9
	37.200	3.920	dados de difusão	29
	100.000	3.635	dados de viscosidade regras de combinação	29
N ₂ -O ₂	83.800	3.742	dados de viscosidade regras de combinação	29
	96.675	3.564	dados de difusão	(*)
	102.000	3.557	dados de viscosidade regras de combinação	9
N ₂ -O ₂	90.700	3.557	dados de difusão	9
	67.700	3.557	dados de difusão	9
	98.500	3.557	dados de viscosidade de misturas	9
NH ₃ Kr	352.149	3.125	dados de difusão	(*)
	270.300	3.366	dados de viscosidade regras de combinação	25
	264.950	3.349	dados de difusão	25

(*) - Este trabalho.

(continuação) - TABELA 9 - Métodos de obtenção dos parâmetros de colisão, modelo de Lennard-Jones.

PAR	ϵ_{12}/k (OK)	σ_{12} (Å)	MÉTODOS DE OBTENÇÃO	REF.
CO- O ₂	81.067	3.626	dados de difusão	(*)
	112.000	3.512	dados de viscosidade regras de combinação	9
	91.900	3.512	dados de difusão	9
	116.000	3.512	dados de viscosidade de misturas	9
	91.000	3.480	dados de difusão	7
	94.824	3.233	dados de difusão	(*)
H ₂ - CH ₄	67.400	3.395	dados de viscosidade regras de combinação	9
	63.800	3.395	dados de difusão	9
	53.600	3.395	dados de viscosidade de misturas	9
H ₂ - NH ₃	168.271	2.817	dados de difusão	(*)
	88.177	3.142	dados de difusão	(*)
	55.200	3.325	dados de viscosidade regras de combinação	9
H ₂ - N ₂	47.800	3.325	dados de difusão	9
	46.100	3.325	dados de difusão	9
	47.700	3.325	dados de difusão	9
	60.400	3.325	dados de viscosidade de misturas	9
	62.900	3.285	dados de difusão	34
H ₂ - SO ₂	169.541	3.241	dados de difusão	(*)

PAR	ϵ_{12}/k (OK)	σ_{12} (Å)	MÉTODOS DE OBTENÇÃO	REF.
H ₂ - CO ₂	141.601	3.136	dados de difusão	(*)
	79.500	3.482	dados de viscosidade regras de combinação	9
	94.000	3.300	dados de difusão e difusão térmica	23
	76.000	3.482	dados de difusão	9
He- N ₂	63.800	3.482	dados de difusão	9
	88.400	3.482	dados de difusão	9
	83.851	2.847	dados de difusão	(*)
He- O ₂	69.000	2.870	dados de difusão	7
	67.492	2.836	dados de difusão	(*)
He- CO ₂	53.909	3.148	dados de difusão	(*)
	61.500	3.190	dados de difusão	7
A- Kr	102.787	3.743	dados de difusão	(*)
	155.000	3.526	método interseção	21
	162.000	3.495	dados de difusão e viscos. misturas	21
A- Kr	153.500	3.514	dados de viscosidade regras de combinação	21
	145.000	3.530	dados de difusão	35

(*) - Este trabalho.

que, admitindo-se a parte atrativa do potencial variando de acordo com $\delta = 6$ e utilizando os resultados da Tabela 3, torna a equação (5.1), para $p = 1$ atm.

$$D_{12} = \frac{262.80 \times 10^{-5}}{\sigma_{12}^2} \left(T^3 \frac{M_1 + M_2}{2M_1M_2} \right)^{1/2} / \left[1 + 0.1667 (\epsilon_{12}/k)/T \right] \quad (5.3)$$

que pode ser reescrita na forma,

$$\frac{262.80 \times 10^{-5}}{D_{12}} \left(T^3 \frac{M_1 + M_2}{2M_1M_2} \right)^{1/2} = \sigma_{12}^2 \left[1 + 0.1667 (\epsilon_{12}/k)/T \right] \quad (5.4)$$

O membro esquerdo da equação (5.4) sendo conhecido, para temperaturas onde se dispõe de medições de D_{12} , permite interpretar σ_{12}^2 e $0.1667 \times \sigma_{12}^2 (\epsilon_{12}/k)$ como os coeficientes A e B, respectivamente, de um ajuste na forma $A + B/T$, com,

$$\sigma_{12} = A^{1/2} \quad (5.5)$$

$$\epsilon_{12}/k = B/0.1667 A \quad (5.6)$$

Usando-se o método dos mínimos quadrados (programa TRALE), conforme secção 3.4, os coeficientes ϵ_{12}/k e σ_{12} foram obtidos a partir dos dados experimentais contidos nas referências da Tabela 12 (col. 11), para 34 misturas binárias. Uma vez calculados, a equação (5.3) pode então ser usada para a determinação de D_{12} .

5.3 - MODELO DE LENNARD-JONES

Para este potencial, os métodos de determinação dos parâmetros moleculares ϵ_{12}/k e σ_{12} através de dados de difusão, essencialmente gráficos, foram discutidos por Strehlow [16] e Bunde (de acordo com [21]), que os classificam em: i) método da razão; ii) método da translação; e iii) método da intersecção.

No primeiro caso, usa-se a razão, obtida a partir da equação (5.1), em duas temperaturas diferentes T_1 e T_2 ,

$$\frac{D_1 T_2^{3/2}}{D_2 T_1^{3/2}} = \beta \tag{5.7}$$

onde,

$$\beta = \Omega_{12}^{(1)}(T_2^*) / \Omega_{12}^{(1)}(T_1^*)$$

Dado T_1^* e a razão $\alpha \equiv T_2/T_1$, obtém-se β , podendo-se então construir um gráfico de T_1^* em função de β para vários α . Encontra-se o valor de ϵ_{12}/k introduzindo o valor de β obtido experimentalmente da equação (5.7) e o de α , relativo às duas temperaturas.

Strehlow [16] mostrou, que para se obter valores exatos de ϵ_{12}/k a partir de dados experimentais estes valores de veriam estas necessariamente numa faixa de temperaturas tal que $kT_1/\epsilon_{12} : 1-3$, tendo sido, no entanto, aplicado, entre outros, por Srivastava e Madan, em conjunto, e Bunde (de acordo com [21]) em casos onde dados exatos foram avaliados sobre uma larga faixa de temperaturas.

No método da translação, sugerido por Amdur, Ross e Mason [15], a equação (5.1) é reescrita na forma,

$$\log \left[\frac{262.80 \times 10^{-5}}{D_{12}} T^{3/2} \left(\frac{M_1 + M_2}{2M_1 M_2} \right)^{1/2} \right] = \log \Omega_{12}^{(1)*} + 2 \log \sigma_{12} \tag{5.8}$$

com,

$$\log T = \log (kT/\epsilon_{12}) + \log (\epsilon_{12}/k) \tag{5.9}$$

de acordo com a definição de temperatura reduzida, eq. (3.11).

Para um conjunto de dados experimentais T, D_{12} são construídos dois gráficos: i) o termo da esquerda da eq.(5.8) $\times \log T$; e ii) $\log \Omega_{12}^{(1)*} \times \log (kT/\epsilon_{12})$.

Ao sobrepor-se os pontos das duas curvas, faz-se uma

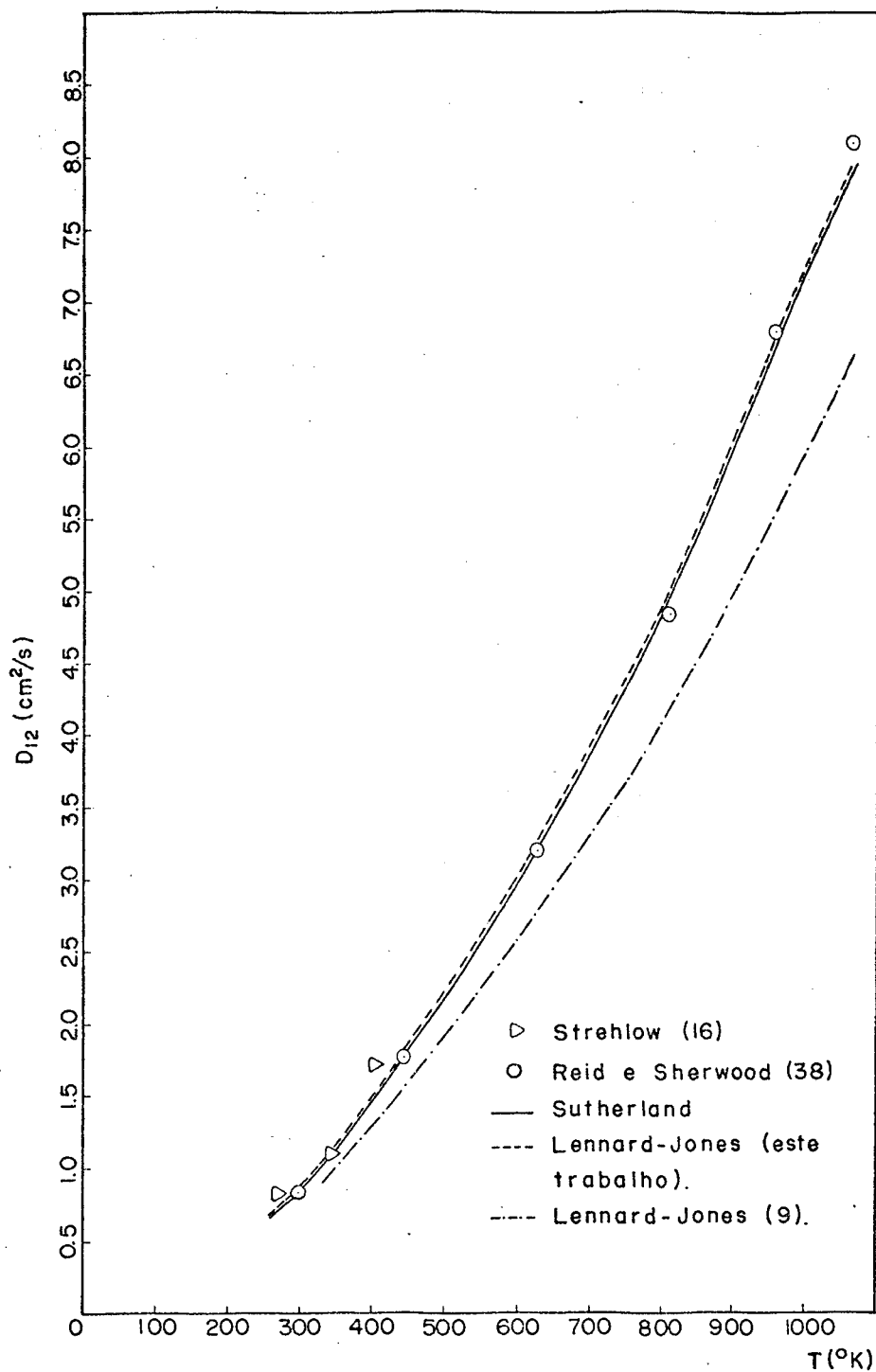


FIG. 4 - COEFICIENTE DE DIFUSÃO ORDINÁRIA DA MISTURA H_2 -A.

Tab.-10: Coeficiente de Difusão Ordinária da Mistura H₂-A

temperatura (o K)	D ₁₂ exp. (cm ² /s)	Sutherland $\epsilon_{12}/k=1150.9^{\circ}K, \sigma_{12}=2.236\text{\AA}$		Lennard-Jones				Ref. D ₁₂ exp.
		D ₁₂ (cm ² /s)	erro %	ϵ_{12}/k (o K)	σ_{12} (\text{\AA})	D ₁₂ (cm ² /s)	erro %	
287.90	0.828	0.7859	5.08	146.84	2.735	0.8095	2.23	16
				64.30	3.193	0.7460	9.89	
				64.10	3.193	0.7465	9.83	
295.40	0.830	0.8252	0.58	146.84	2.735	0.8488	2.27	38
				64.30	3.193	0.7797	6.05	
				64.10	3.193	0.7803	5.98	
354.20	1.111	1.1592	4.34	146.84	2.735	1.1815	6.35	16
				64.30	3.193	1.0656	4.09	
				64.10	3.193	1.0661	4.04	
418.00	1.714	1.5704	8.38	146.84	2.735	1.5897	7.25	16
				64.30	3.193	1.4034	18.12	
				64.10	3.193	1.4042	18.08	
448.00	1.760	1.7799	1.13	146.84	2.735	1.7978	2.15	38
				64.30	3.193	1.5749	10.51	
				64.10	3.193	1.5757	10.47	
628.00	3.210	3.2319	0.68	146.84	2.735	3.2427	1.02	38
				64.30	3.193	2.7623	13.94	
				64.10	3.193	2.7637	13.90	
806.00	4.860	4.9553	1.96	146.84	2.735	4.9826	2.52	38
				64.30	3.193	4.1838	13.91	
				64.10	3.193	4.1859	13.87	
958.00	6.810	6.6232	2.74	146.84	2.735	6.6409	2.48	38
				64.30	3.193	5.5766	18.11	
				64.10	3.193	5.5795	18.07	
1069.00	8.100	7.9447	1.92	146.84	2.735	7.9693	1.61	38
				64.30	3.193	6.6921	17.38	
				64.10	3.193	6.6955	17.34	

translação nos dois eixos iguais a $2 \log \sigma_{12}$, nas ordenadas, e $\log (\epsilon_{12}/k)$, nas abcissas.

No método de intersecção de Buckingham [8], a equação (5.1) é reescrita na forma,

$$\sigma_{12}^2 = \frac{0.002628 [T^3 (M_1 + M_2) / 2M_1 M_2]^{1/2}}{D_{12} \Omega_{12}^{(1)*}} \quad (5.10)$$

O valor experimental de D_{12} numa dada temperatura T é substituído na equação (5.10) e para diversos valores arbitrários de ϵ_{12}/k , são avaliados os valores correspondentes de σ_{12} .

Deste modo, uma série de valores de ϵ_{12}/k e σ_{12} são determinados e uma curva é traçada com eles. Tais curvas são obtidas para cada temperatura, o centro geométrico de todos os pontos de intersecção fornecendo os valores de ϵ_{12}/k e σ_{12} da mistura. Srivastava e Srivastava [21] determinaram estes parâmetros pelo método de intersecção, para três pares de gases: N_e-A , N_e-K_r e $A-K_r$.

Um outro método para a obtenção de σ_{12} e ϵ_{12}/k foi proposto por Srivastava e Srivastava [21] que pressupõe a utilização dos dados de difusão e viscosidade de misturas binárias obtidos numa mesma temperatura. No entanto, verificou-se que é muito raro encontrar-se dados experimentais destes dois coeficientes em temperaturas iguais.

Em relação aos métodos descritos a forma de ajuste (Tabela 1), conduz a uma alternativa numérica, descrita a seguir, que permite a utilização dos dados de difusão em faixas amplas de temperatura.

De acordo com a equação (5.1) e Tabela 1, o coeficiente de difusão ordinária de misturas binárias, para este potencial, é dado por

$$D_{12} = \frac{262.80 \times 10^{-5}}{p \sigma_{12}^2} (T^3 \frac{M_1 + M_2}{2M_1 M_2})^{1/2} / \left[A + B \log T^* + C (\log T^*)^2 \right] \quad (5.11)$$

onde A, B e C são os coeficiente de ajuste apresentados na Ta
bela 1.

A equação (5.11) pode então ser usada, em duas tempera
turas diferentes T_1 e T_2 , para determinação de ϵ_{12}/k e σ_{12} ,

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{A_1 + B_1 \log(kT_1/\epsilon_{12}) + C_1 [\log(kT_1/\epsilon_{12})]^2}{A_2 + B_2 \log(kT_2/\epsilon_{12}) + C_2 [\log(kT_2/\epsilon_{12})]^2} \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/2} \quad (5.12)$$

onde,

D_1 = coeficiente de difusão D_{12} na temperatura T_1

D_2 = coeficiente de difusão D_{12} na temperatura T_2

A_1, B_1, C_1 = coeficientes de ajuste correspondentes a T_1^*

A_2, B_2, C_2 = coeficientes de ajuste correspondentes a T_2^*

Fazendo,

$$E = \epsilon_{12}/k \quad (5.13)$$

e

$$F = \frac{D_1}{D_2} \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} \quad (5.14)$$

obté-m-se,

$$F = \frac{A_1 + B_1 \log T_1 - B_1 \log E + C_1 [(\log T_1)^2 - 2 \log T_1 \log E + (\log E)^2]}{A_2 + B_2 \log T_2 - B_2 \log E + C_2 [(\log T_2)^2 - 2 \log T_2 \log E + (\log E)^2]} \quad (5.15)$$

Definindo agora,

$$X = \log E \quad (5.16)$$

encontra-se,

$$G_1 - H_1 X + C_1 X^2 = F [G_2 - H_2 X + C_2 X^2] \quad (5.17)$$

onde,

$$G_1 = A_1 + B_1 \log T_1 + C_1 (\log T_1)^2 \quad (5.18)$$

$$H_1 = B_1 + 2C_1 \log T_1 \quad (5.19)$$

$$G_2 = A_2 + B_2 \log T_2 + C_2 (\log T_2)^2 \quad (5.20)$$

$$H_2 = B_2 + 2C_2 \log T_2 \quad (5.21)$$

Reagrupando a equação (5.17), obtém-se,

$$PX^2 - QX + R = 0 \quad (5.22)$$

onde,

$$P = C_1 - C_2 F \quad (5.23)$$

$$Q = H_1 - H_2 F \quad (5.24)$$

$$R = G_1 - G_2 F \quad (5.25)$$

Da equação (5.22), as raízes,

$$X_1 = \frac{Q + (Q^2 - 4PR)^{1/2}}{2P} \quad (5.26)$$

e

$$X_2 = \frac{Q - (Q^2 - 4PR)^{1/2}}{2P} \quad (5.27)$$

dependem de termos em A, B e C, por sua vez funções de ϵ_{12}/k . Isto exige uma solução por tentativas (Apêndice A), correspondentes às três faixas nas quais foi subdividido o intervalo de ajuste da integral $\Omega_{12}^{(1)*}$.

Para cada par de temperaturas a equação (5.22) fornece 12 raízes, das quais - ao menos em princípio - apenas uma é tal que $T_1^* = T_1/e^X$ e $T_2^* = T_2/e^X$ ficam enquadradas dentro das faixas preconizadas pelos parâmetros $A_1(A_2)$, $B_1(B_2)$ e $C_1(C_2)$ inicialmente arbitrados.

Casos de inexistência e multiplicidade de raízes possíveis, foram no entanto observados, o que pode se dever tanto a erros de medição nos valores experimentais utilizados quanto à natureza do modelo. Os erros no ajuste de $\Omega_{12}^{(1)*}$, que se constituem em outra causa de inexistência e multiplicidade de raí-

zes, são no entanto absorvidos pelos desvios experimentais, sempre superiores ou da mesma ordem que os primeiros [13] e [29].

Os valores ϵ_{12}/k e σ_{12} da mistura são obtidos como no método de intersecção, através das médias,

$$\epsilon_{12}/k = [(\epsilon_{12}/k)_1 \cdot (\epsilon_{12}/k)_2 \cdot (\epsilon_{12}/k)_3 \cdot \dots \cdot (\epsilon_{12}/k)_n]^{1/n} \quad (5.28)$$

e,

$$\sigma_{12} = \frac{(\sigma_{12})_1 + (\sigma_{12})_2 + (\sigma_{12})_3 + \dots + (\sigma_{12})_n}{n}$$

onde os $(\epsilon_{12}/k)_i$ e $(\sigma_{12})_i$ são os obtidos correspondentes a cada valor possível de X_1 , solução de (5.22).

5.4 - RESULTADOS E COMPARAÇÕES

A Tabela 9 contém os valores de ϵ_{12}/k e σ_{12} calculados neste trabalho, em comparação com os obtidos na bibliografia, para o modelo de Lennard-Jones, com a especificação do método usado para a sua obtenção.

Observa-se que, em geral, as regras de combinação conduzem a valores de ϵ_{12}/k e σ_{12} bastante diferentes dos calculados a partir dos dados de difusão e/ou viscosidade de misturas, à exceção dos pares Ne-A , $\text{H}_2\text{-O}_2$, $\text{H}_2\text{-N}_2$, Ne-Kr .

Esta diferença persiste mesmo quando se utiliza apenas os dados de difusão para o cálculo, podendo ser devida tanto à utilização de dados experimentais diferentes quanto ao método usado, o que, em ambos os casos, reflete o caráter aproximado do modelo e a dificuldade de se encontrar medições precisas do coeficiente de difusão em faixas extensas de temperatura.

As Figuras 4 e 5 (e correspondentemente as Tabelas 10 e 11) são bastante representativas desta situação. Assim, a primeira mostra o coeficiente de difusão ordinária do par $\text{H}_2\text{-A}$, calculados usando-se o modelo de Lennard-Jones, numa faixa de temperaturas de 287.90 - 1069 °K. A correlação feita entre

os três dados de maior confiabilidade (Tabela 10, col. 9) para a obtenção de ϵ_{12}/k e σ_{12} não apresentou resultados satisfatórios, apenas uma raiz da equação (5.22), tendo sido obtida e com um valor muito elevado, os valores de $\sigma_{12} = 2.735 \text{ \AA}$ e $\epsilon_{12}/k = 146.840 \text{ }^\circ\text{K}$ sendo calculados a partir dos dados contidos em [38] que infelizmente não apresenta os erros envolvidos nas medições. Em relação a estes dados a correlação é bastante boa (erro médio de 2.01%), apresentando, no entanto, erros de 2.23%, 6.35% e 7.25% em relação aos dados de maior confiabilidade [16].

Uma situação, de certa forma oposta, é mostrada na Figura 5 (corresp. Tabela 11) para o par $\text{N}_2\text{-CO}$, os valores de Lennard-Jones de $\epsilon_{12}/k = 51.240 \text{ }^\circ\text{K}$ e $\sigma_{12} = 3.810 \text{ \AA}$, tendo sido obtidos a partir dos dados contidos em 29 com desvios previstos de medição inferiores a 1%. Observa-se uma boa concordância (erro médio de 0.76%) na faixa 194-373 $^\circ\text{K}$. Acima de 400 $^\circ\text{K}$ apenas os valores $D_{12} = 0.352 \text{ cm}^2/\text{s}$ (T=400 $^\circ\text{K}$), $D_{12} = 0.510 \text{ cm}^2/\text{s}$ (T=500 $^\circ\text{K}$) e $D_{12} = 0.598 \text{ cm}^2/\text{s}$ (T=550 $^\circ\text{K}$) calculados a partir de dados de viscosidade do par [27], se encontram disponíveis. Estes valores estão um pouco abaixo (~ 3%) da curva prevista, fato este constatado pelos próprios autores, de um modo geral, em relação a dados de medição direta.

A Tabela 12 apresenta uma síntese da análise efetuada para 34 pares. Observa-se que o modelo de Lennard-Jones, com os parâmetros σ_{12} e ϵ_{12}/k calculados neste trabalho, constitui uma boa aproximação (erro médio inferior a 2%) para 27 pares, superior, na maioria dos casos, às obtidas na bibliografia, em relação aos dados usados.

O modelo de Sutherland, da mesma forma, apresenta erros médios inferiores a 2% para 27 pares: He-Ne , He-A , Ne-A , $\text{H}_2\text{-He}$, $\text{H}_2\text{-O}_2$, $\text{H}_2\text{-CO}$, CO-O_2 , $\text{H}_2\text{-CH}_4$, $\text{H}_2\text{-NH}_3$, $\text{H}_2\text{-CO}_2$, He-N_2 , He-O_2 , He-CO_2 , $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, $\text{NH}_3\text{-A}$, $\text{N}_2\text{-CO}_2$, $\text{N}_2\text{-CO}$, $\text{N}_2\text{-NH}_3$, $\text{O}_2\text{-NH}_3$, $\text{H}_2\text{-N}_2\text{O}$, $\text{SO}_2\text{-CO}_2$, A-Xe , $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{O}$, Ne-Kr , A-Kr , $\text{H}_2\text{-SF}_6$ e $\text{NH}_3\text{-Kr}$, superior em relação às aproximações obtidas com o modelo de Lennard-Jones em 15 casos. Para os pares $\text{N}_2\text{-A}$ e $\text{O}_2\text{-A}$ não foi possível estabelecer uma correlação usando-se os dados disponíveis.

A análise acima valida a utilização do modelo de Su-

therland para a obtenção de formas explícitas para o Coeficiente de Difusão Ordinária, o que é, como no caso da viscosidade extremamente conveniente, dada a simplicidade das mesmas.

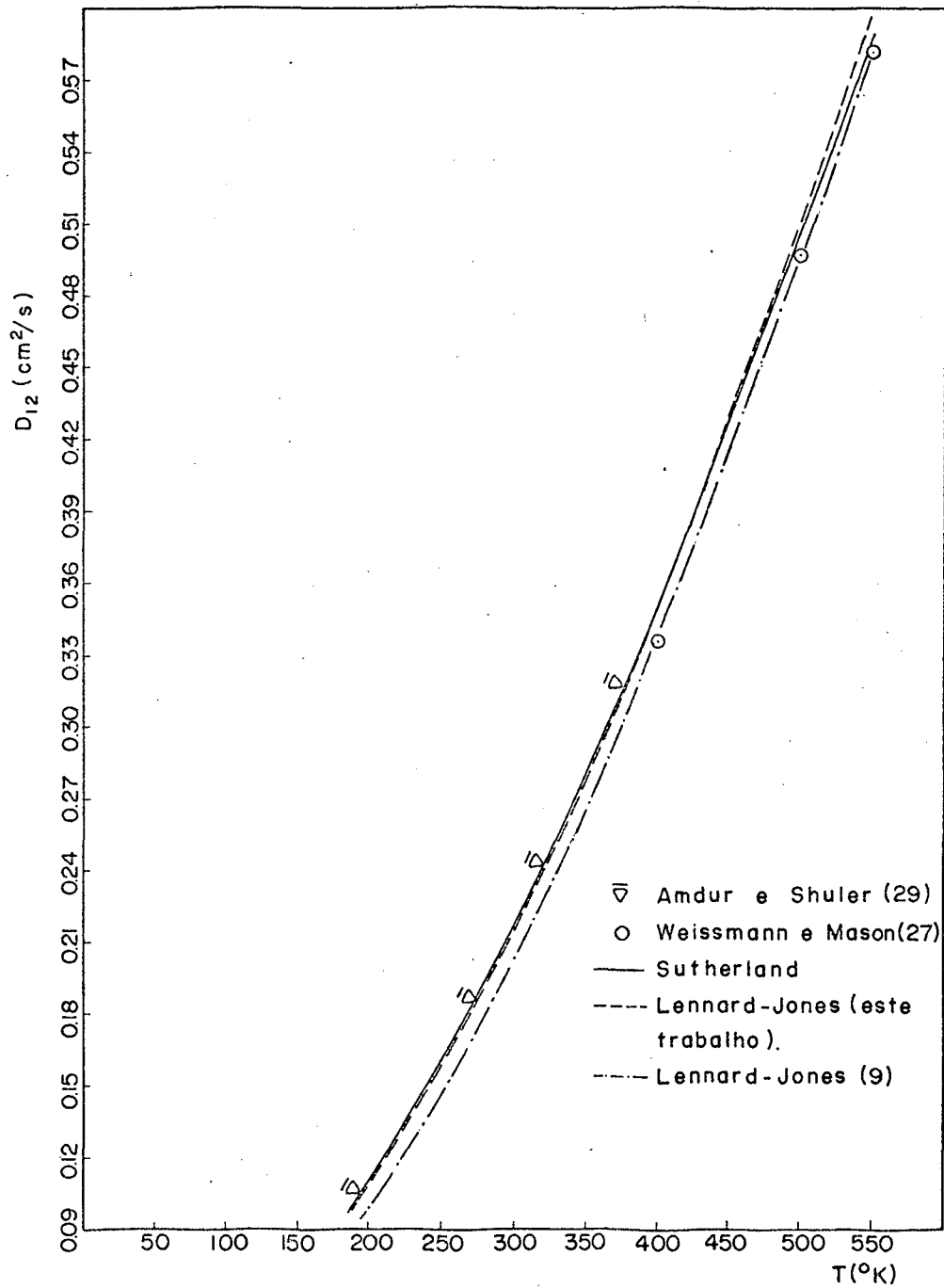


FIG. 5 - COEFICIENTE DE DIFUSÃO ORDINÁRIA DA MISTURA $\text{N}_2\text{-CO}$

Tab. - 11: Coeficiente de Difusão Ordinária da Mistura N₂-CO

temperatura (o K)	D ₁₂ exp. (cm ² /s)	Sutherland E ₁₂ /k=386.08°K, G ₁₂ =3119Å		Lennard-Jones				Ref. D ₁₂ exp.
		D ₁₂ (cm ² /s)	erro %	E ₁₂ /k (o K)	G ₁₂ (Å)	D ₁₂ (cm ² /s)	erro %	
194.70	0.105	0.1041	0.78	51.24	3.810	0.1038	1.06	29
				100.00	3.636	0.0940	10.41	
				68.20	3.636	0.1059	0.89	
				104.00	3.636	0.0927	11.63	
				37.20	3.920	0.1057	0.74	
				100.00	3.635	0.0941	10.36	
				83.80	3.742	0.0941	10.36	
273.20	0.186	0.1864	0.25	51.24	3.810	0.1866	0.36	29
				100.00	3.636	0.1739	6.50	
				68.20	3.636	0.1919	3.21	
				104.00	3.636	0.1719	7.55	
				37.20	3.920	0.1857	0.11	
				100.00	3.635	0.1740	6.45	
				83.80	3.742	0.1722	7.37	
319.60	0.242	0.2426	0.27	51.24	3.810	0.2423	0.13	29
				100.00	3.636	0.2296	5.08	
				68.20	3.636	0.2515	3.96	
				104.00	3.636	0.2273	6.07	
				37.20	3.920	0.2411	0.33	
				100.00	3.635	0.2298	5.03	
				83.80	3.742	0.2266	6.33	
373.00	0.318	0.3134	1.42	51.24	3.810	0.3133	1.47	29
				100.00	3.636	0.3011	5.31	
				68.20	3.636	0.3283	3.25	
				104.00	3.636	0.2982	6.22	
				37.20	3.920	0.3118	1.92	
				100.00	3.635	0.3012	5.26	
				83.80	3.742	0.2961	6.87	
400.00	0.340	0.3516	3.41	51.24	3.810	0.3519	3.51	27
				100.00	3.636	0.3399	0.004	
				68.20	3.636	0.3688	8.47	
				104.00	3.636	0.3368	0.92	
				37.20	3.920	0.3503	3.04	
				100.00	3.635	0.3401	0.05	
				83.80	3.742	0.3339	1.79	
500.00	0.497	0.5053	1.69	51.24	3.810	0.5101	2.64	27
				100.00	3.636	0.4990	0.42	
				68.20	3.636	0.5345	7.55	
				104.00	3.636	0.4950	0.40	
				37.20	3.920	0.5078	2.17	
				100.00	3.635	0.4993	0.48	
				83.80	3.742	0.4879	1.81	
550.00	0.582	0.5891	1.23	51.24	3.810	0.5977	2.71	27
				100.00	3.636	0.5884	1.11	
				68.20	3.636	0.6263	7.62	
				104.00	3.636	0.5847	0.46	
				37.20	3.920	0.5950	2.24	
				100.00	3.635	0.5887	1.16	
				83.80	3.742	0.5718	1.75	

TABELA 12 - Coeficiente de difusão ordinária em misturas binárias.

MISTURA	FAIXA DE TEMPERATURA (°K)	SUTHERLAND				LENNARD-JONES				REF. D12 EXP.		
		ϵ_{12}/k (°K)	σ_{12} (Å)	ERRO MÉD. %	ERRO MÁX. %	ϵ_{12}/k (°K)	σ_{12} (Å)	ERRO MÉD. DE D12 %	ERRO MÁX. DE D12 %			
He-Ne	242 - 523					50.340	2.417	1.50	5.10	7, 27, 38		
		437,324	1.960	1.39	4.10	14.700	2.750	4.96	7.34			
						23.700	2.640	4.59	6.98			
He-A	303 - 806					117.252	2.609	0.68	1.54	40		
						27.300	3.059	5.90	9.17			
		841.257	2.143	0.65	1.39	24.500	3.059	4.23	7.57			
						30.100	3.059	7.39	10.60			
Ne-A	273 - 523					40.200	2.980	6.91	10.11	7, 21 27, 38		
						66.447	3.082	0.36	0.75			
						64.500	3.098	0.29	0.84			
						69.500	3.067	0.45	0.99			
		509.733	2.520	0.46	0.74	67.600	3.079	0.31	0.69			
H ₂ -He	273 - 523					66.600	3.104	1.23	1.95			
						66.500	3.110	1.59	2.29			
		639.499	1.975	1.85	4.30	61.700	3.110	0.29	0.63			
										1.83	5.93	27

(continua)

(continuação) - TABELA 12 - Coeficiente de difusão ordinária em misturas binárias.

MISTURA	FAIXA DE TEMPERATURA (°K)	SUTHERLAND				LENNARD-JONES					REF. D12 EXP.
		ϵ_{12}/k (°K)	σ_{12} (Å)	ERRO MÉD. %	ERRO MÁX. %	ϵ_{12}/k (°K)	σ_{12} (Å)	ERRO MÉD. % DE D12	ERRO MÁX. % DE D12		
H ₂ -A	288 - 1069	1150.924	2.236	2.98	8.38	146.840	2.735	3.10	7.25	16, 38	
H ₂ -O ₂	273 - 550	363.504	2.676	0.88	1.73	67.344 61.400 58.200 59.800 152.000	3.186 3.201 3.201 3.201 2.825	1.25 1.19 1.66 1.41 4.14	2.93 2.49 3.39 2.93 10.51	7, 10, 11, 27	
H ₂ -CO	273 - 523	499.682	2.686	1.24	2.68	82.779 60.600 65.000	3.215 3.279 3.279	1.24 1.97 1.13	4.15 3.81 2.50	9, 11, 27	
CO-O ₂	273 - 500	389.100	3.073	1.31	3.12	81.067 112.000 91.900 116.000 91.000	3.626 3.512 3.512 3.512 3.480	1.42 2.78 3.37 3.43 4.64	4.71 7.17 5.06 8.16 7.18	7, 27	

(continua)

(continuação) - TABELA 12 - Coeficiente de difusão ordinária em misturas binárias.

MISTURA	FAIXA DE TEMPERATURA (°K)	SUTHERLAND				LENNARD-JONES				REF. D12 EXP.
		ϵ_{12}/k (°K)	σ_{12} (Å)	ERRO MÉD. %	ERRO MÁX. %	ϵ_{12}/k (°K)	σ_{12} (Å)	ERRO MÉD. DE D12 %	ERRO MÁX. DE D12 %	
H ₂ -CH ₄	273 - 523	816.375	2.608	1.08	2.43	94.824	3.233	0.85	1.39	11, 13, 27, 38
						67.400	3.395	2.10	4.42	
						63.800	3.395	1.47	3.56	
						53.600	3.395	2.67	4.89	
H ₂ -NH ₃	273 - 533	1133.606	2.365	1.97	4.54	168.271	2.817	2.73	5.33	7, 26, 38
						88.177	3.142	2.67	4.87	
H ₂ -N ₂	288 - 573	475.011	2.672	2.20	5.42	55.200	3.325	2.15	6.28	9, 26, 27, 38
						47.800	3.325	2.18	4.05	
						46.100	3.325	2.55	4.53	
						47.700	3.325	2.20	4.01	
						60.400	3.325	2.95	7.65	
						62.900	3.285	2.34	6.01	
H ₂ -CO ₂	273 - 550	872.352	2.661	0.74	1.98	141.601	3.136	1.69	3.41	9, 13, 28, 31
						79.500	3.482	3.91	6.57	
						94.000	3.300	2.85	5.50	
						76.000	3.482	2.98	5.88	
						63.800	3.482	2.27	4.02	
						88.400	3.482	6.27	8.17	

(continuação) - TABELA 12 - Coeficiente de difusão ordinária em misturas binárias.

MISTURA	FAIXA DE TEMPERATURA (°K)	SUTHERLAND				LENNARD-JONES				REF. D12 EXP.
		ϵ_{12}/k (°K)	σ_{12} (Å)	ERRO MÉD. %	ERRO MÁX. %	ϵ_{12}/k (°K)	σ_{12} (Å)	ERRO MÉD. DE D12 %	ERRO MÁX. DE D12 %	
H ₂ -SO ₂	273 - 473	487.156	3.084	3.21	11.27	169.541	3.241	5.12	21.70	7, 11, 26, 31
He-N ₂	273 - 806	601.691	2.338	1.11	2.26	83.851 69.00	2.847 2.870	1.05 2.05	3.04 3.80	19, 37
He-O ₂	273 - 298	568.558	2.294	0.12	0.19	67.492	2.836	0.02	0.03	7, 38
He-CO ₂	273 - 498	308.209	2.645	1.49	2.42	53.909 61.500	3.148 3.190	1.78 4.09	2.80 7.65	7, 32, 38
CH ₄ -CO ₂	273 - 367	1068.303	3.066	1.41	2.99	264.647 161.000 126.000	3.328 3.909 3.909	1.61 10.46 2.95	3.27 12.53 5.26	10, 31, 36
NH ₃ -A	254 - 333	1617.987	2.662	0.51	1.43	297.023 221.000 224.650	3.050 3.271 3.286	0.96 1.19 0.72	2.04 1.52 2.23	7, 25, 38
N ₂ -CO ₂	273 - 298	62.242	3.673	0.60	0.91	95.196 219.100 93.300 93.900 100.000 157.000 130.000 132.000 154.000	3.836 3.496 3.839 3.839 3.839 3.516 3.823 3.839 3.520	0.93 9.22 0.98 0.93 0.97 2.43 7.65 8.87 2.90	1.52 10.99 1.90 1.73 2.04 3.64 8.86 10.08 4.10	7, 10

(continuação) - TABELA 12 - Coeficiente de difusão ordinária em misturas binárias.

MISTURA	FAIXA DE TEMPERATURA (OK)	SUTHERLAND				LENNARD-JONES				REF. D12 EXP.
		$\epsilon_{12/k}$ (OK)	σ_{12}^0 (Å)	ERRO MÉD. %	ERRO MÁX. %	$\epsilon_{12/k}$ (OK)	σ_{12}^0 (Å)	ERRO MÉD. % DE D12	ERRO MÁX. % DE D12	
N ₂ -CO	194 - 550					51.240	3.810	0.76	3.51	27, 29
						100.000	3.636	6.83	10.41	
						68.200	3.636	2.83	8.47	
			386.080	3.119	1.30	3.41	3.636	7.87	11.63	
							37.200	3.920	1.51	
N ₂ -O ₂	273 - 550					100.000	3.635	4.11	10.36	10, 11, 27
						83.800	3.742	5.18	10.36	
						96.675	3.564	1.94	8.82	
			520.609	3.001	2.48	5.98	3.557	2.20	9.79	
N ₂ -A	273 - 293					90.700	3.557	2.64	6.90	7, 10
						67.700	3.557	7.17	10.71	
						98.500	3.557	1.96	8.92	
O ₂ -A	273 - 293					294.520	2.876	1.86	3.67	7, 10
						107.000	3.550	3.81	6.39	
						83.800	3.550	2.88	5.69	
O ₂ -A	273 - 293					297.350	2.824	2.15	4.28	7, 10
						119.000	3.426	3.40	6.21	
						95.200	3.426	3.13	6.20	

(continuação) - TABELA 12 - Coeficiente de difusão ordinária em misturas binárias.

MISTURA	FAIXA DE TEMPERATURA (°K)	SUTHERLAND				LENNARD-JONES				REF. D12 EXP.
		ϵ_{12}/k (°K)	σ_{12} (Å)	ERRO MÉD. %	ERRO MÁX. %	ϵ_{12}/k (°K)	σ_{12} (Å)	ERRO MÉD. DE D12 %	ERRO MÁX. DE D12 %	
N ₂ -NH ₃	293 - 523	772.860	2.974	1.68	3.26	127.020	3.552	1.43	4.74	26, 31
O ₂ -NH ₃	293 - 473	860.024	2.878	0.10	0.12	130.231	3.454	0.03	0.04	31
H ₂ -N ₂ O	273 - 550	769.844	2.770	0.32	0.64	109.404	3.354	0.31	0.39	9, 31
SO ₂ -CO ₂	263 - 473	1405.753	3.568	0.55	0.79	225.057	4.248	0.51	0.73	26
A-Xe	273 - 378	1068.847	3.074	1.01	1.20	347.000	4.040	8.49	10.52	17
CO ₂ -N ₂ O	194 - 550	1040.834	3.313	1.16	2.51	177.389	3.653	0.13	0.16	15, 31
N _e -CO ₂	242 - 426	1115.394	2.441	2.85	10.85	144.000	3.795	0.60	1.26	24
						178.000	3.650	0.12	0.19	
						189.218	3.844	1.07	3.38	
						150.000	4.020	1.36	3.47	
						204.000	3.940	7.49	11.34	
						204.000	3.938	7.40	11.25	
						183.000	3.938	3.61	6.34	
						190.000	3.938	4.92	8.13	
						169.447	2.887	3.86	14.13	
						82.400	3.392	7.72	13.26	

(continuação) - TABELA 12 - Coeficiente de difusão ordinária em misturas binárias.

MISTURA	FAIXA DE TEMPERATURA (°K)	SUTHERLAND				LENNARD-JONES				REF. D12 EXP.
		ϵ_{12}/k (°K)	σ_{12} (Å)	ERRO MÉD. %	ERRO MÁX. %	ϵ_{12}/k (°K)	σ_{12} (Å)	ERRO MÉD. % DE D12	ERRO MÁX. % DE D12	
Ne-Kr	273 - 318					503.340	2.209	1.68	3.39	21
						67.500	3.257	0.94	1.81	
					1.39	63.500	3.291	1.05	1.63	
			260.095	2.847	0.72	64.900	3.287	0.90	0.93	
Ar-Kr	273 - 318					82.400	3.200	0.97	1.65	21
						69.800	3.240	1.11	2.14	
						102.787	3.743	0.81	1.66	
					2.28	155.000	3.526	0.89	3.07	
H ₂ -SF ₆	286 - 418					162.000	3.495	0.92	2.94	21
						153.500	3.514	1.15	2.06	
						145.000	3.530	1.65	3.45	
			319.465	3.355	1.36	2.28	162.000	3.495	0.92	
NH ₃ -Kr	254 - 333					395.602	2.931	11.44	13.78	13, 16
						320.000	3.880	29.19	30.15	
NH ₃ -Kr	254 - 333					352.149	3.125	0.29	0.54	25
						270.300	3.366	1.81	2.12	
						264.950	3.349	0.28	0.74	

C A P Í T U L O VI

=====

VISCOSIDADE DE MISTURAS BINÁRIAS

6.1 - PRELIMINARES

Devido à complexidade das equações que estabelecem o coeficiente de viscosidade de misturas, especialmente para sistemas com mais de dois componentes, além das formas exatas propostas por Chapman e Cowling [7] e Hirschfelder, Curtiss e Bird [10] entre outros, inúmeras expressões aproximadas têm sido propostas.

Destas aproximações, a mais usada [7] e [38] é a de Buddenberg e Wilke [11], obtida de uma expressão empírica de Sutherland (v. [11]) e Thiesen (v. [11]), depois de simplificada por Schudel (v. [11]).

Neste trabalho, foram testados, em primeira aproximação, os dois tipos de expressões, a exata e a aproximada, usando-se os modelos de Lennard-Jones e de Sutherland, para 11 misturas.

6.2 - A EXPRESSÃO EXATA

De acordo com a equação (2.98), o coeficiente de viscosidade de uma mistura gasosa binária pode ser colocada na forma,

$$\mu = \frac{x_1^2 R_1 + x_2^2 R_2 + x_1 x_2 R_{12}}{x_1^2 R_1 / [\mu_1]_1 + x_2^2 R_2 / [\mu_2]_1 + x_1 x_2 R_{12}} \quad (6.1)$$

onde,

$$R_1 = \frac{2}{3} + M_1 A/M_2 \quad (6.2)$$

$$R_2 = \frac{2}{3} + M_2 A/M_1 \quad (6.3)$$

$$R'_{12} = \frac{E}{2[\mu_1]_1} + \frac{E}{2[\mu_2]_1} + 2 \left(\frac{2}{3} - A \right) \quad (6.4)$$

$$R_{12} = \frac{E}{2[\mu_1]_1 [\mu_2]_1} + \frac{4A (M_1 + M_2)^2}{3E M_1 M_2} \quad (6.5)$$

onde,

$[\mu_1]_1$ e $[\mu_2]_1$ são as primeiras aproximações dos coeficientes de viscosidade dos gases constituintes da mistura; x_1 e x_2 são as frações dos componentes 1 e 2 na mistura; M_1 , M_2 = massas moleculares dos componentes 1 e 2, respectivamente.

O valor de E é calculado a partir da equação (2.97), obtendo-se,

$$E = \frac{812 \times 10^{-5} D_{12} (M_1 + M_2)}{T} \quad (6.6)$$

A quantidade A é adimensional e definida pela equação (2.93), podendo ser obtida em função de integrais do tipo $\Omega_{12}^{(l)*}(r)$,

$$A = 0,4 \cdot \frac{\Omega_{12}^{(2)*}}{\Omega_{12}^{(1)*}} \quad (6.7)$$

de maneira que, a menos de A , o coeficiente de viscosidade de uma mistura pode ser colocado em termos do coeficiente de difusão ordinária e dos coeficientes de viscosidade dos componentes, já explicitados em função da temperatura nos Capítulos IV e V.

Este parâmetro foi calculado, usando-se o modelo de Lennard-Jones com os coeficientes σ_{12} e ϵ_{12}/k obtidos da Tabela 12 a partir de dados de difusão, para os 11 pares, numa faixa de temperatura entre 273.15 e 1300 °K. Observou-se um desvio máximo de 0,91%, correspondente à mistura H₂-O₂, de modo que, para cada par, o parâmetro A pode ser considerado constante, igual ao seu valor médio na faixa de temperaturas expostas. Estes valores estão mostrados na Tabela 15, col. 3.

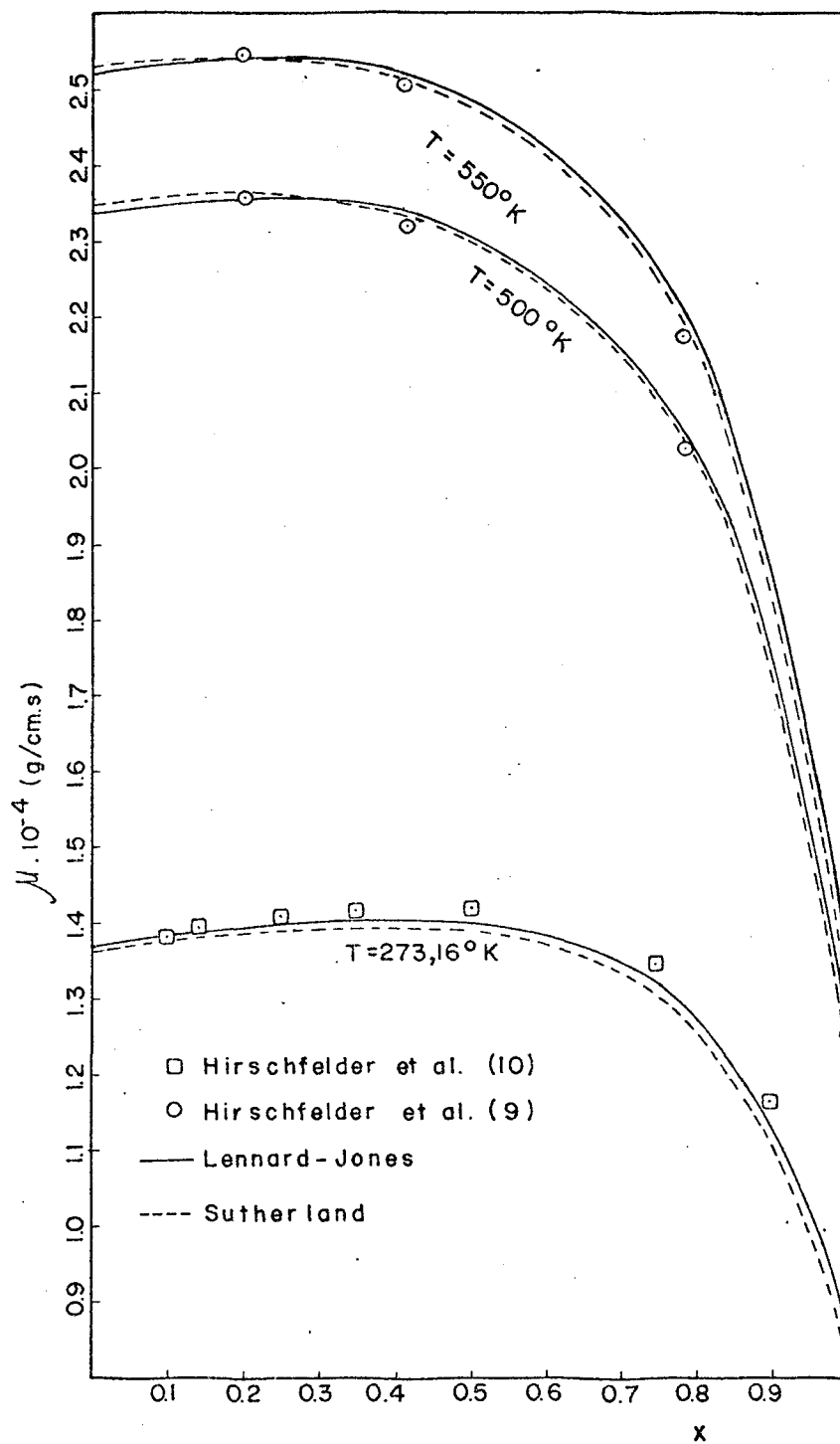


FIG. 6 - VISCOSIDADE DA MISTURA $\text{H}_2\text{-CO}_2$, $x = n_{\text{H}_2}/n$

Tab.-13: Viscosidade da Mistura $H_2 - CO_2$ ($A = 0.4395$)

temperatura (oK)	μm exp. $\times 10^7 / cms$	$x =$ n_{H_2} / n	Sutherland				Lennard - Jones				Ref. μm exp.
			μm exata $\times 10^7 / cms$	μm aprox. $\times 10^7 / cms$	erro exata %	erro aprox. %	μm exata $\times 10^7 / cms$	μm aprox. $\times 10^7 / cms$	erro exata %	erro aprox. %	
273.16	1386	0.1000	1378.6	1381.7	0.533	0.304	1384.1	1387.2	0.133	0.087	10
	1392	0.1420	1382.1	1386.9	0.706	0.363	1388.0	1392.7	0.281	0.051	
	1406	0.2500	1389.8	1399.7	1.148	0.446	1396.8	1406.4	0.648	0.032	
	1415	0.3550	1394.0	1410.4	1.479	0.319	1402.3	1418.3	0.894	0.236	
	1417	0.5000	1389.7	1418.7	1.926	0.120	1400.0	1428.4	1.195	0.810	
	1341	0.7500	1308.5	1370.6	2.421	2.212	1323.5	1385.1	1.302	3.291	
	1163	0.9010	1122.4	1193.5	3.485	2.625	1140.0	1211.1	1.973	4.144	
300.00	1493	0.0000	1497.0	1497.0	0.268	0.268	1501.5	1501.5	0.572	0.572	9
	1501	0.1993	1513.8	1522.1	0.859	1.408	1520.3	1528.3	1.287	1.821	
	1506	0.4129	1519.3	1542.8	0.888	2.445	1528.1	1551.1	1.470	2.998	
	1370	0.7850	1387.5	1461.5	1.278	6.679	1400.2	1474.1	2.206	7.601	
	891	1.0000	891.6	891.6	0.069	0.069	899.6	899.6	0.962	0.962	
400.00	1944	0.0000	1941.8	1941.8	0.112	0.112	1940.8	1940.8	0.163	0.163	9
	1945	0.1993	1956.5	1968.2	0.592	1.197	1958.7	1970.0	0.709	1.289	
	1933	0.4129	1953.0	1985.7	1.036	2.730	1958.4	1990.4	1.315	2.970	
	1713	0.7850	1753.1	1851.8	2.344	8.104	1757.8	1856.9	2.616	8.404	
	1081	1.0000	1101.0	1101.0	1.852	1.852	1085.2	1085.2	0.395	0.395	
500.00	2353	0.0000	2344.5	2344.5	0.359	0.359	2336.4	2336.4	0.703	0.703	9
	2358	0.1993	2356.1	2371.2	0.078	0.563	2353.6	2367.9	0.184	0.420	
	2321	0.4129	2342.9	2384.5	0.947	2.737	2345.8	2385.9	1.071	2.799	
	2026	0.7850	2078.0	2199.3	2.567	8.555	2080.5	2202.3	2.691	8.704	
	1256	1.0000	1284.4	1284.4	2.267	2.267	1255.3	1255.3	0.055	0.055	
550.00	2542	0.1993	2542.4	2559.2	0.019	0.678	2538.3	2553.9	0.144	0.471	9
	2506	0.4129	2524.4	2570.1	0.737	2.562	2527.1	2571.0	0.842	2.594	
	2173	0.7850	2228.2	2360.2	2.544	8.617	2231.8	2364.2	2.707	8.799	
	1341	1.0000	1368.8	1368.8	2.073	2.073	1335.7	1335.7	0.387	0.387	

6.3 - A EXPRESSÃO APROXIMADA DE BUDDENBERG E WILKE

Sutherland [v.11] e Thiesen [v.11] obtiveram, independentemente, uma expressão, simples e bem ajustada numa faixa ampla de temperaturas; para o coeficiente de viscosidade de misturas,

$$\mu_m = \frac{\mu_1}{1 + x_2/x_1 A} + \frac{\mu_2}{1 + x_1/x_2 B} \quad (6.8)$$

onde, A e B são constantes determinadas experimentalmente para cada mistura binária.

A equação (6.8) foi simplificada por Schudel [11], que mostrou que,

$$\frac{A \rho_1}{\mu_1} = \frac{B \rho_2}{\mu_2} = C \quad (6.9)$$

De acordo com a equação (6.9), a equação (6.8) torna-se,

$$\mu_m = \frac{\mu_1}{1 + C x_2/x_1 \cdot \mu_1/\rho_1} + \frac{\mu_2}{1 + C x_1/x_2 \cdot \mu_2/\rho_2} \quad (6.10)$$

Pela equação (6.10) pode-se estabelecer o coeficiente de viscosidade de misturas em função das frações molares, conhecendo-se os valores experimentais das viscosidades dos gases constituintes da mistura, para uma dada temperatura.

Para a obtenção da constante C, Buddenberg e Wilke [11] a compararam com várias propriedades do sistema, aplicando-a na equação (6.10), usando dados experimentais de viscosidade.

O melhor ajuste foi obtido expressando C em função do coeficiente de difusão ordinária, a saber,

$$C = \left(\frac{1.427}{D_{12}} \right)^{0.972} \quad (6.11)$$

A equação (6.11) foi reajustada porque, necessariamente, as constantes da equação de Sutherland-Thiesen devem ser adimensionais. Assim,

$$C = \frac{1.385}{D_{12}} \quad (6.12)$$

Substituindo a equação (6.12) na equação (6.10), obtém-se,

$$\mu_m = \frac{\mu_1}{1 + \frac{1.385 \mu_1}{D_{12} \rho_1} \cdot \frac{x_2}{x_1}} + \frac{\mu_2}{1 + \frac{1.385 \mu_2}{D_{12} \rho_2} \cdot \frac{x_1}{x_2}} \quad (6.13)$$

onde, μ_1 e μ_2 = viscosidade dos componentes 1 e 2 na temperatura da mistura; ρ_1 e ρ_2 = massa específica dos componentes 1 e 2 na pressão e temperatura da mistura; ou,

$$\mu_m = \frac{x_1}{\frac{x_1}{\mu_1} + \frac{113.682 T x_2}{M_1 D_{12}}} + \frac{x_2}{\frac{x_2}{\mu_2} + \frac{113.682 T x_1}{M_2 D_{12}}} \quad (6.14)$$

6.4 - RESULTADOS E COMPARAÇÕES

As expressões (6.1) (com os parâmetros A da Tabela 15) e (6.14) foram utilizadas para a obtenção da viscosidade de misturas utilizando-se, em ambos os casos, os modelos de Sutherland e Lennard-Jones, comparativamente, para o cálculo dos coeficientes de difusão e viscosidade dos componentes.

A Figura 6 mostra a dependência, para os modelos Lennard-Jones e Sutherland, da viscosidade do par H_2 - CO_2 , calculada usando-se a expressão exata da equação (6.1), com a fração molar do H_2 em três temperaturas diferentes (273.15, 500 e 550°K). Observa-se uma boa concordância com os dados experimentais em toda a faixa de frações molares, nas temperaturas analisadas (Sutherland: erro médio de 1.26% e Lennard-Jones: erro médio de 1.00%).

Para este par, assim como para os pares N_2 - CO_2 e H_2 -A, a viscosidade apresenta um máximo em relação às viscosidades dos

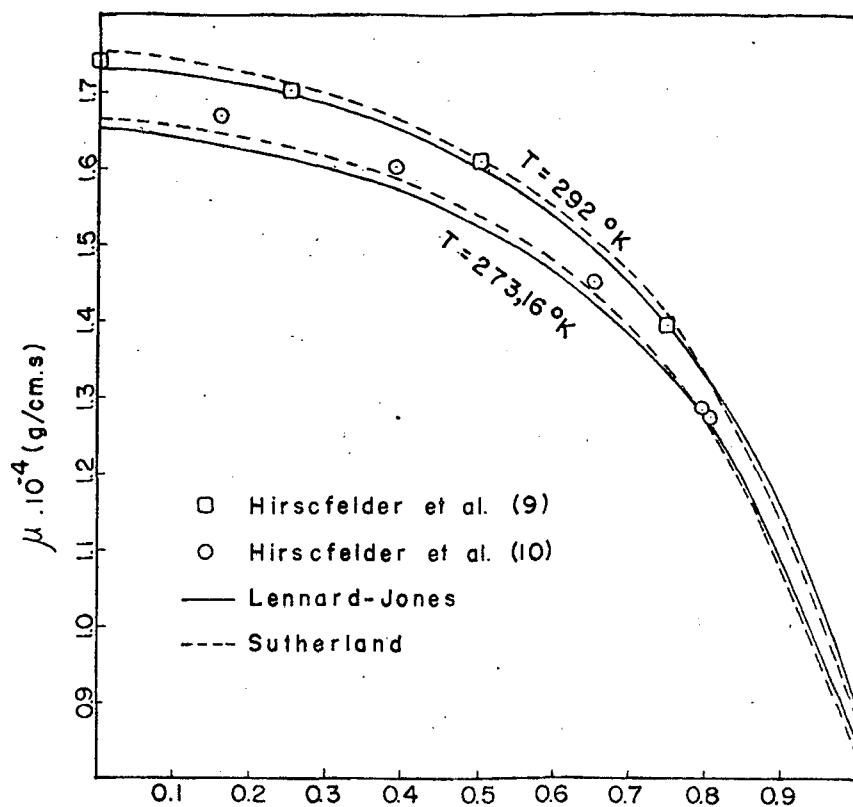


FIG. 7 - VISCOSIDADE DA MISTURA $H_2 - N_2$, $x = n_{H_2}/n$

Tab. - 14: Viscosidade da Mistura $H_2 - N_2$ ($A=0.4405$)

temperatura (°K)	μ_m exp. $\times 10^7$ g/cm.s	$x =$ n_{H_2}/n	Sutherland				Lennard-Jones				Ref. μ_m exp.
			μ_m exata $\times 10^7$ g/cm.s	μ_m aprox. $\times 10^7$ g/cm.s	erro exata %	erro aprox. %	μ_m exata $\times 10^7$ g/cm.s	μ_m aprox. $\times 10^7$ g/cm.s	erro exata %	erro aprox. %	
273.16	1670	0.1590	1646.8	1658.9	1.389	0.681	1630.8	1642.8	2.343	1.625	10
	1600	0.3900	1587.2	1623.0	0.799	1.441	1573.5	1608.6	1.654	0.539	
	1449	0.6520	1436.5	1505.6	0.863	3.911	1429.4	1496.8	1.351	3.304	
	1285	0.7950	1275.6	1356.7	0.728	5.581	1275.3	1354.4	0.747	5.401	
	1274	0.8030	1265.1	1345.0	0.694	5.579	1265.4	1343.2	0.674	5.435	
292.00	1746	0.0000	1754.4	1754.4	0.483	0.483	1735.2	1735.2	0.612	0.612	9
	1700	0.2500	1711.9	1733.7	0.705	1.984	1695.0	1716.2	0.293	0.955	
	1609	0.5000	1617.4	1669.7	0.526	3.773	1604.8	1655.8	0.258	2.909	
	1396	0.7500	1403.9	1486.4	0.566	6.476	1399.5	1480.1	0.252	6.027	
	882	1.0000	873.4	873.4	0.972	0.972	883.9	883.9	0.210	0.210	

componentes.

Os erros em relação aos dados experimentais estão mostrados na Tabela 13, tanto para a expressão exata quanto para a aproximada (cujos erros médios são de 2.29% - Sutherland e 2.25% - Lennard-Jones, respectivamente).

A Figura 7 e a Tabela 14, mostram o coeficiente de viscosidade do par H_2-N_2 em termos da fração molar do H_2 , nas temperaturas de 273.16°K e 292°K. Observa-se, para este caso, a superioridade do modelo de Sutherland, em conjunção com a expressão exata, que apresenta um erro médio de 0.77% em relação aos valores medidos, comparado com 0.84% (expressão exata, Lennard-Jones), 3.09% (expressão aproximada, Sutherland) e 2.70% (expressão aproximada, Lennard-Jones).

A Tabela 15 sumariza a análise de viscosidade feita para os 11 pares, as colunas 4, 5, 6 e 7 mostrando os erros médios de viscosidade (calculados como a média aritmética das diferenças em valor absoluto dos valores calculados e medidos de viscosidade para cada fração molar, nas diferentes temperaturas). Observa-se uma boa concordância das expressões exatas de Lennard-Jones e de Sutherland, exceto possivelmente para o par H_2-CO , com erros médios de 2.54% e 2.56%, respectivamente.

As expressões aproximadas de Buddenberg e Wilke apresentam sempre erros superiores às exatas, se constituindo como uma boa aproximação em 6 e 4 dos 11 casos para os modelos de Lennard-Jones e Sutherland, respectivamente.

Para os 11 pares analisados, os erros médios globais obtidos foram de 1.42% e 1.09% para os modelos de Sutherland e Lennard-Jones, respectivamente, quando se usa a expressão exata equação (6.1). Com a expressão aproximada, equação (6.14), os erros médios foram de 3.09% e 2.70% (Sutherland e Lennard-Jones, respectivamente).

Os resultados indicam a utilização do modelo de Sutherland em conjunção com a expressão exata, equação (6.1), para os sistemas analisados, como um meio de aliar a simplicidade (equivalente a da expressão analisada) à precisão (erro médio global de 1.42%).

TABELA 15 - Viscosidade de misturas binárias

MISTURA	INTERVALO DE TEMPERATURA (°K)	A	SUTHERLAND		LENNARD-JONES		REF. μ EXP.
			ERRO MÉDIO EXATA %	ERRO MÉDIO APROX. %	ERRO MÉDIO EXATO %	ERRO MÉDIO APROX. %	
H ₂ -A	273-523	0.4400	2.00	4.15	1.68	3.53	9, 10, 18
A-Ne	293-523	0.4430	0.90	0.84	0.55	1.42	9, 10
H ₂ -He	273-523	0.4430	1.61	1.77	1.43	1.68	9
N ₂ -A	273	0.4405	-	-	0.12	1.63	10
O ₂ -CO	300-500	0.4400	1.41	0.84	0.73	0.89	10
H ₂ -CO ₂	273-550	0.4395	1.26	2.29	1.00	2.25	9, 10
H ₂ -CO	273-298	0.4420	2.56	2.63	2.54	2.68	10, 11
H ₂ -N ₂	273-292	0.4405	0.77	3.09	0.84	2.70	9, 10
H ₂ -O ₂	300-550	0.4410	0.69	2.96	0.63	2.95	9, 10
N ₂ -CO ₂	293	0.4420	1.32	0.37	1.13	0.71	33
He-A	273-523	0.4415	1.71	2.58	1.31	1.97	9, 10, 11

C A P Í T U L O V I I

CONCLUSÕES

As integrais de colisão, associadas com o potencial de Sutherland, são calculadas admitindo-se que a parte atrativa age como uma perturbação sobre a parte repulsiva, obtendo-se a forma geral, $\Omega_{12}^{(\ell)*}(r) = 1 + 4/r+1 \cdot I_{\ell}(\delta)/T^*$, onde a integral $I_{\ell}(\delta)$ é calculada usando-se a regra de Simpson, para vários δ .

As integrais $\Omega_{12}^{(\ell)*}(r)$ associadas com o potencial de Lennard-Jones foram calculadas por Hirschfelder, Bird e Spatz (v. [9]), encontrando-se tabeladas em termos de T^* [10]. Uma forma de ajuste é buscada na faixa $T^* : 0,3 - 400$, obtendo-se

$$A + B \log T^* + C (\log T^*)^2$$

para

$$1 / \Omega_{12}^{(1)*}(1) \quad \text{e} \quad 1 / \Omega_{12}^{(2)*}(2)$$

Obtidas as relações $\Omega_{12}^{(\ell)*}(r) = \Omega_{12}^{(\ell)*}(r) (T^*)$ para os dois potenciais, os dados de viscosidade e difusão podem então ser usados para a determinação dos parâmetros de colisão $\sigma(\sigma_{12})$ e ϵ/k (ϵ_{12}/k), o que, em princípio, pode ser feito a partir de dois valores dos coeficientes (viscosidade e difusão) em duas temperaturas diferentes. O caráter aproximado do modelo e os erros de medição envolvidos acarretam no entanto uma dispersão bastante grande nos valores calculados. Isto conduz à interpretação dos parâmetros de colisão como parâmetros de ajuste do modelo à realidade experimental.

Em conjugação com a utilização do modelo de Sutherland, as formas obtidas, tanto para a viscosidade de gás simples quanto para a difusão, permitem o cálculo de $\sigma(\sigma_{12})$ e ϵ/k (ϵ_{12}/k) utilizando-se diretamente o método dos mínimos quadrados.

Para a viscosidade de sistemas gasosos a um componente

os resultados obtidos mostram a superioridade deste modelo em relação ao de Lennard-Jones (com os parâmetros σ e ϵ/k obtidos de [10]), mesmo em faixas extensas de temperatura, para a maioria dos 15 casos analisados.

Para a difusão, uma técnica numérica é desenvolvida para a obtenção dos parâmetros σ_{12} e ϵ_{12}/k - Lennard-Jones, em contraposição aos métodos essencialmente gráficos da razão, da translação e da interseção, obtendo-se uma melhor aproximação em 19 dos 28 pares em que se dispunha de dados de ϵ_{12}/k e σ_{12} .

Mesmo para este caso, o modelo de Sutherland se constitui como uma boa aproximação (erro médio inferior a 2%), em 27 dos 34 pares analisados superiores a de Lennard-Jones para 15 pares.

Os parâmetros de colisão, assim calculados, são utilizados para a obtenção da viscosidade de sistemas gasosos a dois componentes em conjunção com as expressões exatas de Enskog - Chapman e aproximada de Buddenberg e Wilke, observando-se um quadro semelhante ao anterior.

Como conclusões finais, pode-se colocar que, em se tratando da obtenção de formas explícitas para os coeficientes de viscosidade (tanto de gás simples quanto de mistura) e difusão, a utilização do modelo de Sutherland conduz a resultados idênticos e mesmo superiores a de Lennard-Jones, o que acreditamos ser bastante significativo, dado:

- i) à simplicidade do modelo;
- ii) à possibilidade de obtenção direta dos parâmetros de colisão.

A utilização de parâmetros de colisão que reflitam melhor o comportamento físico de um sistema gasoso, a extensão deste trabalho a faixas maiores de temperaturas e a análise e mesmo obtenção de modelos mais próximos aos reais será possível, uma vez que se disponha de uma quantidade maior de valores experimentais confiáveis.

BIBLIOGRAFIA
=====

- [1] MAXWELL, J.C. - Illustrations of the Dynamical Theory of Gases. Phil. Mag., vol. 19, pp. 19-32; vol. 20, pp. 21-37 (1860), in - Brush, S.G., Kinetic theory, vol. 1, pp. 148-171. Pergamon Press, Oxford (1965).
- [2] MAXWELL, J.C. - Philosophical Transactions of the Royal Society of London, vol. 157, pp. 49-88 (1867), in - Brush, S.G., Kinetic theory, vol. 2, pp. 23-87. Pergamon Press, Oxford (1966).
- [3] BOLTZMANN, L. - Further Studies on the Thermal Equilibrium of Gas Molecules. Sitzungsberichte Akad. Wiss., Vienna, parte II, vol. 66, pp. 275-370 (1872), in - Brush, S.G., Kinetic theory, vol. 2, pp. 88-175. Pergamon Press, Oxford (1966).
-
- [4] HILBERT, D. - Foundations of the Kinetic Theory of Gases. Mathematische Annalen, vol. 72, pp. 362-577 (1912), in - Brush, S.G., Kinetic Theory, vol. 3, pp. 89-101. Pergamon Press, Oxford (1972).
- [5] CHAPMAN, S. - The Kinetic Theory of Simple and Composite Monoatomic Gases: Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion. Proc. Royal Society, vol. A-93, pp. 1-20 (1916) in - Brush, S.G., Kinetic Theory, vol. 3, pp. 102-119. Pergamon Press, Oxford (1972).
- [6] ENSKOG, D. - Kinetic Theory of Processes in Dilute Gases. Almqvist e Wiksells Boktryckeri - A.B., Uppsala (1917), in - Brush, S.G., Kinetic Theory, vol. 3, pp. 125-225. Pergamon Press, Oxford (1972).

- [7] CHAPMAN, S., COWLING, T.G. - Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. 2a. ed., Cambridge University Press, Londres (1970).
- [8] BUCKINGHAM, R.A. - The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon. Proc. Royal Soc., vol. A-168, pp. 264-283 (1938).
- [9] HIRSCHFELDER, J.O., BIRD, R.B., SPOTZ, E.L. - The Transport Properties of Gases and Gaseous Mixtures. II. Chem.Revs. vol. 44, pp. 205-231 (1949).
- [10] HIRSCHFELDER, J.O., CURTIS, C.F., BIRD, R.B. - Molecular Theory of Gases and Liquids, 2a. ed., John Wiley & Sons Inc., New York (1964).
- [11] BUDDENBERG, J.W., WILKE, C.R. - Calculation of Gas Mixture Viscosities. Ind. Eng. Chem., vol. 41, pp. 1345-1347 (1949).
- [12] WILKE, C.R. - A Viscosity Equation for Gas Mixtures. J. Chem. Phys., vol. 18, pp. 517-519 (1950).
- [13] BOYD, C.A., STEIN, N., STEINGRIMSSON, V., RUMPEL, W.F. - An Interferometric Method of Determining Diffusion Coefficients in Gaseous Systems. J. Chem. Phys., vol. 19, pp. 548-552 (1951).
- [14] AMDUR, I., IRVINE, J.W., Jr., MASON, E.A., ROSS, J. - Diffusion Coefficients of the Systems CO₂-CO₂ and CO₂-N₂O. J. Chem. Phys., vol. 20, pp. 436-443 (1952).
- [15] AMDUR, I., ROSS, J., MASON, E.A. - Intermolecular Potentials for the Systems CO₂-CO₂ and CO₂-N₂O. J.Chem.Phys. vol. 20, pp. 1620-1623 (1952).

- [16] STREHLOW, R.A. - The Temperature Dependence of the Mutual Diffusion Coefficient for Four Gaseous Systems. J.Chem. Phys., vol. 21, pp. 2101-2106 (1953).
- [17] AMDUR, I., SCHATZKI, T.F. - Diffusion Coefficients of the Systems X_e-X_e and $A-X_e$. J. Chem. Phys., vol. 27, pp. 1049-1054 (1957).
- [18] BROKAW, R.S. - Approximate Formulas for the Viscosity and Thermal Conductivity of Gas Mixtures. J. Chem. Phys., vol. 29, pp. 391-397 (1958).
- [19] WALKER, R.E., WESTENBERG, A.A. - Molecular Diffusion Studies in Gases at High Temperature. I. The "Point Source" Technique. J. Chem. Phys., vol. 29, pp. 1139-1146 (1958).
- [20] WALKER, R.E., WESTENBERG, A.A. - Molecular Diffusion Studies in Gases at High Temperature. II. Interpretation of results on the H_e-N_2 and CO_2-N_2 Systems. J. Chem. Phys., vol. 29, pp. 1147-1153 (1958).
- [21] SRIVASTAVA, B.N., SRIVASTAVA, K.P. - Mutual Diffusion of Pairs of Rare Gases at Different Temperatures. J. Chem. Phys., vol. 30, pp. 984-990 (1959).
- [22] BROKAW, R.S. - Thermal Conductivity of Nitrogen - Carbon Dioxide Mixtures. J. Chem. Phys., vol. 31, pp. 571-572 (1959).
- [23] WEISSMAN, S., SAXENA, S.C., MASON, E.A. - Intermolecular Forces from Diffusion and Thermal Diffusion Measurements. Phys. of Fluids, vol. 3, pp. 510-518 (1960).
- [24] WEISSMAN, S., SAXENA, S.C., MASON, E.A. - Diffusion and Thermal Diffusion in N_e-CO_2 . Phys. of Fluids, vol. 4, pp. 643-648 (1961).

- [25] SRIVASTAVA, B.N., SRIVASTAVA, I.B. - Studies on Mutual Diffusion of Polar - Nonpolar Gas Mixtures. J. Chem.Phys., vol. 36, pp. 2616-2620 (1962).
- [26] MASON, E.A., MONCHICK, L. - Transport Properties of Polar-Gas Mixtures. J. Chem. Phys., vol. 36, pp. 2746-2757 (1962).
- [27] WEISSMAN, S., MASON, E.A. - Determination of Gaseous - Diffusion Coefficients from Viscosity Measurements. J.Chem. Phys., vol. 37, pp.. 1289-1300 (1962).
- [28] GIDDINGS, J.C., SEAGER, S.L. - Method for Rapid Determination of Diffusion Coefficients. Ind. Eng. Chem.,vol.1, pp. 277-283 (1962).
- [29] AMDUR, I, SHULER, L.M. - Diffusion Coefficients of the Systems CO-CO and CO-N₂. J. Chem. Phys., vol. 38, pp.188-192 (1963).
- [30] MASON, E.A., WEISSMAN, S., WENDT, R.P. - Composition Dependence of Gaseous Thermal Diffusion Factors and Mutual Diffusion Coefficients. Phys. of Fluids, vol. 7, pp. 174-179 (1964).
- [31] WEISSMAN, S. - Estimation of Diffusion Coefficients from Viscosity Measurements: Polar and Polyatomic Gases. J. Chem. Phys., vol. 40, pp. 3397-3406 (1964).
- [32] HOLSEN, J.N., STRUNK, M.R. - Binary Diffusion Coefficients in Nonpolar Gases. Ind. Eng. Chem. Fund., vol. 3, pp. 143-146 (1964).
- [33] BURNETT, D. - Viscosity and Thermal Conductivity of Gas Mixtures. Accuracy of Some Empirical Formulas. J. Chem. Phys., vol. 42, pp. 2533-2540 (1965).

- [34] VAN HEIJNINGEN, R.J.J., FEBERWEE, A., VAN OOSTEN, A., BEENAKKER, J.J.M. - Determination of the Diffusion Coefficient of the System N_2-H_2 as a Function of Temperature and Concentration. *Physica*, vol. 32, pp. 1649-1662 (1966).
- [35] VAN HEIJNINGEN, R.J.J., HARPE, J.P., BEENAKKER, J.J.M. - Determination of the Diffusion Coefficients of Binary Mixtures of the Noble Gases as a Function of Temperature and Concentration. *Physica*, vol. 38, pp.1-34(1968).
- [36] WEISSMAN, S., DUBRO, G.A. - Diffusion Coefficients for CO_2-CH_4 . *J. Chem. Phys.*, vol. 54, pp. 1881-1883(1971).
- [37] LINER, J.C., WEISSMANN, S. - Determination of the Temperature Dependence of Gaseous Diffusion Coefficients Using Gas Chromatographic Apparatus. *J. Chem. Phys.*, vol. 56, pp. 2288-2290 (1972).
- [38] REID, R.C., SHERWOOD, T.K. - *The Properties of Gases and Liquids*, 2a. ed., McGraw-Hill Book Company, New York (1966).
- [39] WELTY, J.R., WILSON, R.E., WICKS, C.E. - *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*. John Wiley & Sons, Inc., New York (1969).
- [40] MASON, E.A., MARRERO, T.R. - *Advan. At. Mol. Phys.*, vol. 6, pp. 156 (1970). apud LINER, J.C., WEISSMAN, S. [37].)
- [41] SILVA FILHO, Y.V. - "Tradutor de Linguagem Estatística"-(TRALE). COPPE, Publicação nº 48, Rio de Janeiro(1968).
- [42] BURNETT, D. - The Distribution of Velocities in a Slightly Non-Uniform Gas. *Proc. Lond. Math. Soc.*, vol. 39 , pp. 385 (1935).

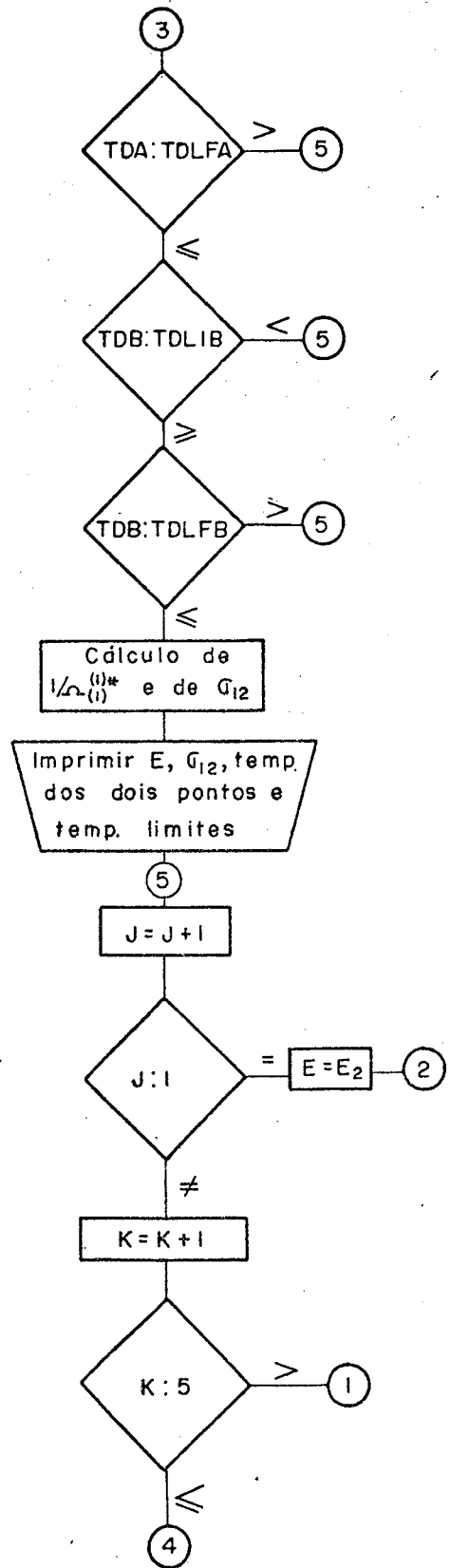
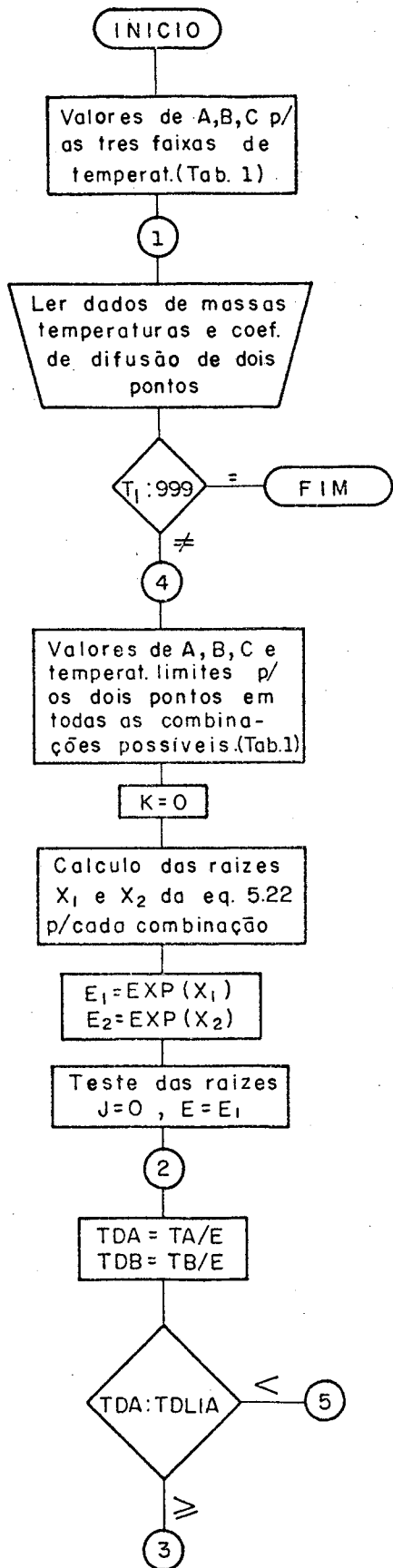
- [43] HUTCHINSON, F.J. - Self-Diffusion in Argon. J.Chem.Phys., vol. 17, pp. 1081-1086 (1949).
- [44] LEWIS, B., VON ELBE, G. - Combustion, Flames and Explosion of Gases. Academic Press, New York (1961).
- [45] GEBHART, B., PERA, L. - The nature of vertical natural convection flows resulting from the combined buoyancy effects of thermal and mass diffusion. Int. J. Heat Mass Transfer, vol. 14, pp. 2025-2050 (1971).

52

A P Ê N D I C E

MÉTODO NUMÉRICO PARA A DETERMINAÇÃO DE σ_{12} E
 ϵ_{12}/k A PARTIR DOS DADOS DE DIFUSÃO ORDINÁ
RIA PARA O MODELO DE LENNARD-JONES.

Mostra-se a seguir o fluxograma e o programa
correspondentes a esta determinação.



// JOB T 00F5 0005

01

LOG DRIVE	CART SPEC	CART AVAIL	PHY DRIVE
0000	00F5	00F5	0005
0001	0005	0005	0000
		00F1	0001
		00F3	0003
		00F4	0004

V2 M11 ACTUAL 16K CONFIG 16K

*EQUAT(PRNTZ,PRNZ)

// FOR

*IDCS(CARD,1403PRINTER)

*LIST SOURCE PROGRAM

*EXTENDED PRECISION

A1=0.6947149

A2=0.6932474

A3=0.9297301

B1=0.3532452

B2=0.3682931

B3=0.1365968

C1=0.07254353

C2=-0.03761072

C3=0.01791597

100 READ(2,10)TA,D12A,TB,D12B,XM1,XM2,K,JK

10 FORMAT(F6.2,1X,F6.4,F7.2,1X,F6.4,1X,F6.3,F7.3,1X,I2,1X,I2)

IF(TA-999.00)220,8,220

220 I=0

AA=A1

BA=B1

CA=C1

AB=A1

BB=B1

CB=C1

TDLIA=0.

TDLFA=1.

TDLIB=0.

TDLFB=1.

IK=1

GO TO 1

11 AA=A1

BA=B1

CA=C1

AB=A2

BB=B2

CB=C2

TDLIA=0.

TDLFA=1.

TDLIB=1.

TDLFB=5.

IK=2

GO TO 1

12 AA=A1

BA=B1

CA=C1

AB=A3

BB=B3

CB=C3

TDLIA=0.

```

TDLFA=1.
TDLIB=5.
TDLFB=400.
IK=3
GO TO 1
14 AA=A2
   BA=B2
   CA=C2
   AB=A2
   BB=B2
   CB=C2
   TDLIA=1.
   TDLFA=5.
   TDLIB=1.
   TDLFB=5.
   IK=4
   GO TO 1
15 AA=A2
   BA=B2
   CA=C2
   AB=A3
   BB=B3
   CB=C3
   TDLIA=1.
   TDLFA=5.
   TDLIB=5.
   TDLFB=400.
   IK=5
   GO TO 1
18 AA=A3
   BA=B3
   CA=C3
   AB=A3
   BB=B3
   CB=C3
   TDLIA=5.
   TDLFA=400.
   TDLIB=5.
   TDLFB=400.
   IK=6
1  F=(D12A/D12B)*(TB/TA)**1.5
   GA=AA+BA*ALOG(TA)+CA*(ALOG(TA)**2)
   GB=AB+BB*ALOG(TB)+CB*(ALOG(TB)**2)
   HA=(BA+2*CA*ALOG(TA))
   HB=BB+2*CB*ALOG(TB)
   P=CA-CB*F
   Q=HA-HB*F
   R=GA-GB*F
   DELTA=Q**2-4*P*R
   IF(DELTA)30,120,120
C   CALCULO DAS RAIZES
120 X1=(Q+SQRT(Q**2-4*P*R))/(2*P)
     X2=(Q-SQRT(Q**2-4*P*R))/(2*P)
     E1=EXP(X1)
     E2=EXP(X2)
C   TESTE DAS RAIZES
     J=0
     E=E1
130 TDA=TA/E
     TDB=TB/E
     IF(TDA-TDLIA)50,40,40

```

```

40 IF(TDA-TDLFA)60,60,50
60 IF(TDB-TDLIB)50,70,70
70 IF(TDB-TDLFB)88,88,50
88 XA=AA+BA*ALOG(TDA)+CA*(ALOG(TDA))**2
   S12=SQRT(2.628*0.001/D12A*XA*SQRT(TA**3.*(XM1+XM2)/(2.*XM1*XM2)))
   WRITE(5,9)E,S12,K,JK,TDLIA,TDLIB,TA,TB
9  FORMAT(1X,'E=',E12.5,7X,'S12=',F6.3,7X,'K=',I2,7X,'JK=',I2,7X,'TDL
   *IA=',F7.3,7X,'TDLIB=',F7.3,3X,'TA=',F6.2,3X,'TB=',F6.2,/)
50 J=J+1
   GO TO(90,110),J
90 E=E2
   GO TO 130
30 XMIN=Q/(2.*P)
   E=EXP(XMIN)
   FF=P*XMIN**2-Q*XMIN+R
   Y=ABS(FF)
   TDA=TA/E
   TDB=TB/E
   XA=AA+BA*ALOG(TDA)+CA*(ALOG(TDA))**2
   S12=SQRT(2.628*0.001/D12A*XA*SQRT(TA**3.*(XM1+XM2)/(2.*XM1*XM2)))
   WRITE(5,20)E,S12,K,JK,TDLIA,TDLIB,TA,TB,XMIN,FF,Y,DELTA,P,Q,R
20 FORMAT(1X,'E=',E12.5,7X,'S12=',F6.3,7X,'K=',I2,6X,'JK=',I3,7X,'TDL
   *IA=',F7.3,7X,'TDLIB=',F7.3,3X,'TA=',F6.2,3X,'TB=',F6.2,/,/,1X,'XMIN
   *=',E12.5,3X,'FF=',E12.5,3X,'ABS(FF)=',E12.5,3X,'DELTA=',F9.5,3X,'P
   *=',F9.5,3X,'Q=',F9.5,3X,'R=',F9.5,/)
110 I=I+1
   IF(I-5)5,5,100
5  GO TO(11,12,14,15,18),I
8  CALL EXIT
   END

```

FEATURES SUPPORTED
EXTENDED PRECISION
IDCS

CORE REQUIREMENTS FOR
COMMON 0 VARIABLES 168 PROGRAM 1116

END OF COMPILATION

// XEQ