UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Teoria Cinética de Gases Poliatômicos: Efeito Senftleben-Beenakker e Equações Linearizadas de Burnett

ALCIONE SILVA FERNANDES

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Iberê Luiz Caldas

Banca Examinadora:

Prof.	Dr.	<i>Gilberto Medeiros Kremer</i>	(UFPR)
Prof.	Dr.	<i>I-Shih Liu</i>	(UFRJ)
Prof.	Dr.	<i>José Galvão Ramos</i>	(UNICAMP)
Profa.	Dra.	<i>Tânia Tomé Martins de Castro</i>	(IFUSP)
Prof.	Dr.	<i>Valdir Bindilatti</i>	(IFUSP)

Orientador: *Prof. Dr. Iberê Luiz Caldas*

Co-Orientador: *Prof. Dr. Gilberto Medeiros Kremer*

São Paulo

1996

SBI-IFUSP

305M810T2537

Iberê Luiz Caldas
Prof. Iberê Luiz Caldas
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

580.13

F363+

D

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Fernandes, Alcione Silva

**Teoria Cinética de Gases Poliatômicos: Efeito
Senzleben - Beenakker e Equações Linearizadas de
Burnett.**

**Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Departamento de Física Aplicada.**

**Área de Concentração: Física Nuclear
Orientador: Prof. Dr. Iberê Luiz Caldas**

**Unitermos: 1. Gases Poliatômicos; 2. Teoria Cinética
de Gases; 3. Coeficientes de Transporte; 4. Mecânica
Estatística.**

À memória de meus pais Alziro e Alzira.

*À minha esposa Nelma e às minhas filhas
Maria Luiza, Maria Alice e Maria Angela.*

"Aí, experimentei o meu estilo, como é que estaria. Me agradou. De certo que eu amava a língua. Apenas não a amo como a mãe severa, mas como a bela amante e companheira. O que eu gostaria de poder fazer (não o que fiz, João Condé!) seria aplicar, no caso, a minha interpretação de uns versos de Paul Eluard: ... "o peixe avança nágua, como um dedo numa luva" ... Um ideal: precisão, micromilimétrica. E riqueza, oh! riqueza... Pelo menos, impiedoso, horror ao lugar comum; que as chapas são pedaços de carne corrompida, são pecados contra o Espírito Santo, são taperas no território do idioma.

Mas, ainda haveria mais, se possível (sonhar é fácil, João Condé, realizar é que são elas...): além dos estados líquidos e sólidos, porque não tentar trabalhar a língua também em estado gasoso?!"

(trecho de carta de Guimarães Rosa a João Condé, revelando segredos de Sagarana)

Agradecimentos

Na realização desta tese recebi o apoio de várias pessoas; em especial, agradeço:

ao meu prezado orientador professor Gilberto Medeiros Kremer pela orientação dedicada ao longo do desenvolvimento desta tese;

ao professor Iberê Luiz Caldas pelo estímulo e atenção os quais tornaram possível a realização deste trabalho;

ao professor Silvio Roberto de Azevedo Salinas pela atenciosa orientação acadêmica no meu primeiro ano de USP;

à professora Suzana Reinecke pelo valioso auxílio computacional na realização de vários cálculos algébricos desta tese;

ao professor Wilson Marques Jr. pela leitura paciente deste trabalho e valiosas sugestões;

aos professores Márcio Henrique Franco Bettega, Ricardo Luiz Viana e Jair Lucinda pelo estímulo e apoio;

aos professores Cláudio Henrique Lepiênski, Mauro Gomes Rodbard, Lauro Samojden e Felix Sharipov, colegas do grupo de Termodinâmica Fenomenológica e Estatística, pela convivência amigável;

à minha filha Maria Angela, pelo entusiasmo com que realizou alguns desenhos desta tese.

Resumo

Neste trabalho desenvolvemos métodos de solução para gases poliatômicos clássicos sob o ponto de vista da teoria cinética com base na equação de Boltzmann para moléculas esféricas com energia rotacional. Dois temas são abordados:

- (i) com o método combinado de Chapman-Enskog e Grad e o emprego de teoremas de representação apresentamos uma forma sistemática para obter os coeficientes de transporte de gases poliatômicos submetidos a campos magnéticos externos constantes (efeito Senftleben-Beenakker);
- (ii) obtemos equações linearizadas de Burnett, correspondentes a gradientes de segunda ordem dos campos de densidade, velocidade e temperatura, de duas maneiras distintas: (a) através da teoria cinética com o emprego do método de Chapman-Enskog e (b) segundo uma teoria fenomenológica com base na termodinâmica estendida.

Abstract

We develop methods of solution for classical rarefied polyatomic gases with spherical molecules having rotational energy through a kinetic theory based on the Boltzmann equation. Two subjects are considered:

- (i) by the use of the combined method of Chapman-Enskog and Grad and representation theorems we show a systematical way to get the transport coefficients for polyatomic gases subjected to external constant magnetic fields (Senftleben-Beenakker effect);
- (ii) we obtain linearized Burnett equations that correspond to gradients of second order of the basic fields of density, velocity and temperature through: (a) a kinetic theory by using the Chapman-Enskog method and (b) a phenomenological theory based on extended thermodynamics.

Conteúdo

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	1
Introdução	1
1 Fundamentos da Teoria Cinética de Gases Poliatômicos	8
1.1 Introdução	8
1.2 Gases Poliatômicos	10
1.3 Gases Poliatômicos de Moléculas Rugosas	14
1.3.1 Dinâmica da Colisão Binária	15
1.3.2 A Equação de Boltzmann	19
1.3.3 A Equação de Transporte e os Invariantes de Soma	23
2 Descrição Macroscópica de um Gás Ideal Poliatômico	27
2.1 Introdução	27
2.2 Campos Macroscópicos Básicos	27
2.3 Equações de Balanço para Campos Macroscópicos	29
2.4 Entropia	30
2.5 Função de Distribuição para o Estado de Equilíbrio	32
2.6 Descrição Macroscópica do Estado de Equilíbrio	34
2.7 Equações de Balanço para o Estado de Equilíbrio	35
3 Métodos de Solução da Equação de Boltzmann	37
3.1 Introdução	37

3.2	O Método de Chapman-Enskog	37
3.3	O Método dos Momentos de Grad	46
3.4	O Método Combinado de Chapman-Enskog e Grad	54
4	Gases Poliatômicos em Campos Magnéticos Externos	57
4.1	Introdução	57
4.2	Campos Básicos	63
4.3	A Função de Distribuição de Grad	64
4.4	O Método Combinado de Chapman-Enskog e Grad	66
4.5	Coefficientes de Condutividade Térmica	69
4.5.1	A Solução de Pidduck para o Coeficiente de Condutividade Térmica	71
4.5.2	Campo $H_l^w(x, t)$ e Coeficientes de Condutividade Térmica	72
4.5.3	Campo $H_{<ij>k}(x, t)$ e Coeficientes de Condutividade Térmica	78
4.6	Coefficientes de Viscosidade para Gases Poliatômicos	92
4.6.1	Determinação dos Coeficientes de Viscosidade Cisalhante	94
4.6.2	Coeficiente de Viscosidade Volumétrica	107
4.7	Conclusões	107
5	Equações Linearizadas de Burnett	111
5.1	Introdução	111
5.2	Teoria Cinética	112
5.2.1	Segunda Aproximação para a Função de Distribuição	112
5.2.2	Terceira Aproximação para a Função de Distribuição	114
5.2.3	Coefficientes de Transporte para as Equações Linearizadas de Burnett	122
5.3	Teoria Fenomenológica	125
5.3.1	Resultados de uma Teoria Termodinâmica Estendida	125
5.3.2	Comparação Entre Grandezas das Duas Teorias	130
5.3.3	Equações de Balanço Linearizadas	131
5.3.4	Iteração Maxwelliana e as Equações Linearizadas de Burnett	134
5.3.5	Densidade e Fluxo de Entropia	138
5.3.6	As Temperaturas ϑ e T como Variáveis Termodinâmicas	139
5.3.7	Coefficientes de Transporte das Equações Linearizadas de Burnett	140
5.4	Conclusões	143

A	Integrais em Teoria Cinética	146
B	Representações Tensoriais	150
B.1	Representação para o Tensor $H_{\langle ij \rangle k}$	150
B.2	Representação para um Tensor de Quarta Ordem	152
B.3	Inversão de um Tensor de Segunda Ordem	153
B.4	Inversão de um Tensor de Quarta Ordem	154
C	Integração de uma Integral de Colisão	156
D	Polinômios de Sonine	159
E	Condição de Salto para Campos	161
	Bibliografia	164

Lista de Figuras

1.1	Valores experimentais para o calor específico c_v para o gás H_2	12
1.2	Colisão elástica entre duas esferas rugosas.	15
1.3	Colisões direta e inversa de moléculas no modelo de esferas lisas.	18
1.4	Esfera de influência numa colisão binária.	21
4.1	Os coeficientes de condutividade térmica: (a) paralelo, (b) perpendicular e (c) transversal.	75
4.2	Variações relativas do coeficiente de condutividade térmica perpendicular	77
4.3	Variações relativas do coeficiente de condutividade térmica transversal	78
4.4	Variações relativas para o coeficiente de condutividade térmica paralelo.	90
4.5	Variações relativas para o coeficiente de condutividade de térmica perpendicular. .	91
4.6	Variações relativas para o coeficiente de condutividade térmica transversal. . . .	91
4.7	Variação do parâmetro R em função do campo magnético de saturação	93
4.8	Variações relativas dos coeficientes de viscosidade cisalhante.	104
4.9	Dispositivo empregado na medida dos coeficientes de viscosidade.	105
4.10	Arranjo esquemático utilizado na determinação dos coeficientes de viscosidade η_3 e η_5	106
E.1	Superfície singular para um volume de fluido	162

Lista de Tabelas

1.1	Temperaturas características para alguns gases poliatômicos.	11
1.2	Valores característicos para alguns gases poliatômicos a temperatura de 273 K e pressão de $1,01 \times 10^5$ Pa.	11
1.3	Valores experimentais e teóricos para o número de Eucken.	13
4.1	Valores experimentais e teóricos para o parâmetro R.	92
4.2	Componentes do tensor pressão	103
5.1	Comparação entre as duas teorias.	130
E.1	Densidades, fluxos e produções para a grandeza Ψ	163

Introdução

A mecânica estatística pode ser dividida em duas grandes áreas de interesse: a que trata de sistemas em equilíbrio e a que focaliza os sistemas fora do equilíbrio. A teoria cinética de gases é o ramo da mecânica estatística que estuda os gases em estados fora do equilíbrio. Na teoria cinética clássica os gases são considerados como constituídos de um número muito grande partículas com movimentos descritos pelas leis da mecânica clássica. O conceito de livre caminho médio para uma partícula, introduzido por Clausius em 1858, pode ser considerado o início da teoria cinética moderna.

Em 1859, Maxwell [1] derivou fórmulas para os coeficientes de transporte de gases (viscosidade, condutividade térmica e difusão) empregando a idéia de livre caminho médio de Clausius; além disso introduziu na teoria cinética a definição estatística de função de distribuição de velocidades obtendo a sua forma para um gás em equilíbrio (distribuição maxwelliana de velocidades).

Em 1867, Maxwell [2] propôs uma equação geral de transporte para uma grandeza macroscópica qualquer, definida como o valor médio de uma grandeza microscópica associada às partículas do gás. A equação geral de transporte relaciona a taxa de mudança temporal da grandeza macroscópica com o movimento das partículas, as colisões entre elas e a ação de forças externas sobre as partículas. No entanto Maxwell só conseguiu obter os coeficientes de transporte considerando que as partículas se repeliam segundo uma força inversamente proporcional à quinta potência da distância entre elas (moléculas maxwellianas).

No ano de 1872, Boltzmann [3] propôs uma equação integro-diferencial que descreve a evolução da função de distribuição de velocidades no espaço e no tempo; Boltzmann mostrou que as fórmulas obtidas por Maxwell para os coeficientes de transporte com o modelo de moléculas maxwellianas podiam ser obtidas como solução da equação integro-diferencial por ele formulada (equação de Boltzmann). Neste mesmo artigo, Boltzmann estabeleceu o chamado teorema H que estabelece a irreversibilidade natural dos processos físicos e mostrou como as colisões moleculares tendem a aumentar a entropia do gás (qualquer função inicial de distribuição de velocidades e posições das moléculas evolui para um estado de equilíbrio descrito pela função de distribuição maxwelliana). As bases formais da teoria cinética foram ampliadas com a generalização do teorema H para um gás submetido a um campo de força conservativo, por Boltzmann [4] e Lorentz [5].

Em 1912, o matemático David Hilbert [6] indicou como obter soluções aproximadas da equação de Boltzmann através de expansões em série num parâmetro inversamente proporcional

à densidade do gás.

Nos anos de 1916 e 1917, de maneiras independentes, Chapman [7] e Enskog [8] obtiveram soluções aproximadas para a equação de Boltzmann. Os resultados obtidos foram idênticos mas os métodos utilizados eram completamente diferentes. Chapman estendeu o método de Maxwell utilizando a equação de transporte enquanto Enskog apresentou uma técnica sistemática de expansão generalizando o método sugerido por Hilbert. Em 1939, Chapman e Cowling [9] publicaram o livro "The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases" baseado nos dois métodos; este novo método passou a ser denominado de método de Chapman-Enskog.

Uma extensão dos resultados de Chapman e Enskog foi apresentada por Burnett [10] que empregou uma aproximação de segunda ordem para a função de distribuição. As equações obtidas desta forma são atualmente conhecidas como equações de Burnett.

Num artigo de 1949, Grad [11] apresentou um método sistemático de solução para a equação de Boltzmann através da expansão da solução numa série de polinômios ortogonais o qual é hoje conhecido como método de Grad.

Para estender a aplicação da equação de Boltzmann aos gases poliatômicos encontramos algumas dificuldades. Em primeiro lugar, porque as moléculas poliatômicas apresentam formas variadas de modo que os potenciais intermoleculares não são esfericamente simétricos; em segundo lugar, porque as moléculas poliatômicas apresentam graus de liberdade internos (rotação, vibração e excitação eletrônica) com os quais energia pode ser associada.

Uma tentativa para estender a equação de Boltzmann aos gases poliatômicos foi realizada, na década de 1940, por Wang-Chang e Uhlenbeck e, independentemente, por de Boer [12]. Embora não rigorosa esta teoria semiclássica apontou na direção de uma teoria mais completa. Uma teoria quântica para gases poliatômicos foi apresentada por Waldmann [13] e Snider [14] e posteriormente aplicada por McCourt e Snider [15] considerando a energia de rotação das moléculas do gás.

O estudo dos gases poliatômicos apresentou grande impulso a partir do início da década de 1960 quando Beenakker e colaboradores [16] empreenderam um estudo sistemático, teórico e experimental, de gases poliatômicos submetidos a campos magnéticos externos (efeito Senftleben-Beenakker), o qual é tema de intensas pesquisas ainda nos dias de hoje.

Neste trabalho desenvolvemos dois temas tratando de gases poliatômicos: o efeito Senftleben-Beenakker e as equações linearizadas de Burnett. No capítulo 1 apresentamos a dinâmica da colisão binária para o modelo de Bryan [17], o qual é empregado ao longo deste trabalho.

No capítulo 2 discutimos as principais características para o estado de equilíbrio de um gás poliatômico rarefeito bem como apresentamos a função de distribuição de velocidades para o estado de equilíbrio.

No capítulo 3 mostramos os métodos tradicionais de solução da equação de Boltzmann ou

seja, o método de Chapman-Enskog e o método de Grad. Além destes, introduzimos o método combinado de Chapman-Enskog e Grad, desenvolvido por Bezerra Jr., Reinecke e Kremer [18]. Este último método apresentou aspectos vantajosos em relação aos métodos tradicionais na obtenção de coeficientes de transporte para gases monoatômicos [18] e gases ionizados [19].

No capítulo 4 empregamos o método combinado de Chapman-Enskog e Grad com o objetivo de determinar as mudanças que ocorrem nos coeficientes de transporte para um gás poliatômico sob um campo magnético constante, denominado efeito Senftleben-Beenakker, o qual descrevemos a seguir.

Efeito Senftleben-Beenakker

Em 1930 foi observado por Senftleben que os valores do coeficiente de condutividade térmica de um gás paramagnético submetido a um campo magnético constante apresentavam pequenos decréscimos; dois anos após, verificou-se que o mesmo ocorria com o coeficiente de viscosidade cisalhante do gás; estes fenômenos foram denominados de efeito Senftleben.

O estudo do efeito Senftleben só foi retomado no início década de 1960 por Beenakker e colaboradores [16], os quais observaram que o fenômeno ocorre tanto para gases paramagnéticos quanto para diamagnéticos (efeito Senftleben-Beenakker).

Do ponto de vista teórico o tratamento do problema segundo a teoria cinética de gases é mais complexo do que o empregado para gases monoatômicos, por duas razões: primeira, que as moléculas de gases poliatômicos apresentam graus de liberdade internos (rotação, vibração e excitação eletrônica); segunda, que sob campo magnético aplicado o gás poliatômico torna-se um meio anisotrópico de modo que os coeficientes de transporte adquirem um caráter tensorial.

Com o objetivo de determinar os coeficientes de transporte para o efeito Senftleben-Beenakker desenvolvemos uma solução para a equação de Boltzmann através do método combinado de Chapman-Enskog e Grad. Para isso, consideramos as moléculas constituintes do gás como esferas rígidas, perfeitamente elásticas e perfeitamente rugosas. As esferas apresentam energia interna de rotação que, numa colisão binária, pode ser convertida em energia de translação e vice-versa. Uma característica deste modelo, denominado modelo de Bryan [17], é que a velocidade relativa dos pontos das duas esferas, que entram em contato na colisão, é revertida.

O emprego do modelo das esferas rugosas conduz a uma maior facilidade nos cálculos algébricos, desde que não necessitamos de uma grande número de coordenadas para orientar a molécula no espaço, como ocorre com outros modelos moleculares existentes (esferocilindros, por exemplo). No entanto, a reversão do sentido da velocidade relativa nas colisões conduz a valores altos para os coeficientes macroscópicos obtidos pois, mesmo moléculas que se tocam levemente, tem suas velocidades relativas revertidas. Desta forma, nossa expectativa não é a de obter valores acurados para os coeficientes de transporte mas sim, uma determinação

sistemática dos coeficientes de transporte através do uso do método combinado de Chapman-Enskog e Grad para gases poliatômicos.

Para moléculas com graus de liberdade internos de rotação Kagan e Afanase'v [20] mostraram que a função de distribuição para o gás além de depender do vetor velocidade translacional é também função do pseudovetor velocidade angular da molécula. Nesta nova formulação grandezas que dependem da velocidade angular, denominadas *polarizações*, podem influenciar nos valores dos coeficientes de transporte do gás. Desta forma, analisamos a influência de duas polarizações ($\varepsilon_{ijk}C_j\Omega_k$ e $\Omega_{<i}\Omega_{j>}C_k$) que podem contribuir para os coeficientes de condutividade térmica e uma polarização ($\Omega_{<i}\Omega_{j>}$) que pode contribuir para os coeficientes de viscosidade cisalhante.

Para obter os coeficientes de condutividade térmica é necessário exprimir grandezas tensoriais em termos do pseudovetor campo magnético e do vetor gradiente de temperatura. Isto é feito com bastante clareza através de teoremas de representação [21] os quais nos fornecem uma maneira sistemática para o cálculo de novas aproximações para os coeficientes de condutividade térmica se introduzirmos novas polarizações na teoria. Estas representações tensoriais bem como as inversões tensoriais empregadas no cálculo dos coeficientes de viscosidade cisalhante são apresentadas no apêndice B.

O cálculo algébrico das integrais de colisão, isto é, do segundo membro da equação de Boltzmann, são longos e trabalhosos. Em sua maioria eles foram realizados utilizando-se os programas computacionais Mathematica e Maple. No apêndice C apresentamos um cálculo detalhado para uma destas integrais típicas.

Equações Linearizadas de Burnett

No capítulo 5 obtemos as equações linearizadas de Burnett para gases poliatômicos de duas formas distintas: através da teoria cinética de gases, com base na equação de Boltzmann, e segundo uma teoria fenomenológica baseada na teoria termodinâmica estendida. Uma explanação dos métodos empregados é dada a seguir.

O escoamento de gases rarefeitos é tradicionalmente descrito através de equações que expressem leis de conservação (massa, momento linear e energia) complementadas por equações constitutivas para o tensor pressão (lei de Navier-Stokes) e para o vetor fluxo de calor (lei de Fourier). Em teoria cinética elas correspondem às soluções da equação de Boltzmann obtidas com a segunda aproximação para a função de distribuição utilizada no método de Chapman-Enskog, sendo que a primeira aproximação corresponde ao estado de equilíbrio onde o tensor pressão é somente uma pressão e o fluxo de calor é nulo. As equações de Navier-Stokes e Fourier envolvem derivadas espaciais de primeira ordem da velocidade hidrodinâmica e da temperatura do gás, respectivamente.

Figura 1: Radiômetro de Crookes.

A primeira equação constitutiva para o tensor pressão com termos além daqueles que compõem a equação de Navier-Stokes foi obtida por Maxwell [22], ao procurar explicar a força de radiômetro. Maxwell obteve que o deviante do tensor pressão é proporcional ao deviante da derivada espacial de segunda ordem da temperatura.

Para gases monoatômicos rarefeitos, a equação constitutiva completa para o tensor pressão contendo não somente derivadas de segunda ordem dos campos básicos (densidade, velocidade e temperatura) mas também quadrados e produtos de derivadas de primeira ordem, foi realizada por Burnett [10]; a equação constitutiva para o vetor fluxo de calor foi obtida por Chapman e Cowling [9]. Estas equações são conhecidas como equações de Burnett.

As equações linearizadas de Burnett, obtidas no capítulo 5, desempenham papel importante na explicação de vários fenômenos que tratam de gases poliatômicos rarefeitos. Como ilustração, destacamos dois deles: a força de radiômetro e o efeito Scott.

O fenômeno do radiômetro, observado por Crookes em 1873, ocupou a atenção dos físicos na segunda metade do século passado e pode ser considerado um marco no desenvolvimento da teoria cinética dos gases [23].

O radiômetro consiste de um invólucro de vidro com ar rarefeito no seu interior e um sistema de pás capaz de rodar em torno de um eixo fixo (veja figura 1). Consideremos dois feixes de luz incidindo ortogonalmente em duas pás diametralmente opostas; a luz incidente sobre a face preta da pá é absorvida transferindo momento linear da radiação para a pá; a luz incidindo sobre a face branca é refletida transferindo à pá o dobro do momento linear incidente; desta forma, o conjunto deveria rodar no sentido horário. No entanto, o que se observa é que o sistema gira no sentido anti-horário.

Para obter uma explicação qualitativa consideremos o papel desempenhado pelo ar rarefeito no interior do radiômetro. A face preta da pá, que absorve luz, torna-se mais aquecida ($T + \Delta T$)

Figura 2: Arranjo experimental para o efeito Scott.

que a face branca (T) da pá que reflete a luz. As moléculas do gás rarefeito que colidem com a face preta mais aquecida retornam ao gás com uma energia cinética maior que aquelas que colidem com a face branca mais fria. Assim, a transferência líquida de momento linear das moléculas é maior para as pás com faces escurecidas resultando num movimento no sentido anti-horário. Maxwell [22] propôs uma explicação quantitativa para o fenômeno considerando que a pressão sobre as pás está relacionada com gradientes de segunda ordem da temperatura.

Em 1967, foi observado por Scott, Sturmer e Williamson [24] que um gás poliatômico rarefeito (O_2 , N_2 ou CH_4 , por exemplo) limitado por dois cilindros coaxiais pode exercer um torque sobre o cilindro interno se um gradiente de temperatura é estabelecido entre os dois cilindros e um campo magnético é aplicado paralelamente aos eixos dos cilindros (veja figura 2). Este fenômeno é conhecido na literatura como efeito Scott. Verifica-se que a direção do torque coincide com a do campo magnético aplicado H e o seu sentido é revertido se um deles, o campo magnético ou gradiente de temperatura, é revertido.

A origem do torque exercido pelo gás sobre o cilindro interno pode ser considerada como devido ao transporte de momento angular do gás para o cilindro. Levi e Beenakker [25] mostraram que o termo proporcional ao gradiente de segunda ordem da temperatura é uma das causas para o torque observado.

No capítulo 5, determinamos com a teoria cinética a terceira aproximação linearizada para a função de distribuição através do método de Chapman-Enskog, considerando as moléculas como esferas rígidas, perfeitamente elásticas e perfeitamente rugosas (modelo de Bryan). Com a terceira aproximação obtemos as equações constitutivas para o tensor pressão e para o vetor fluxo de calor, que constituem as equações linearizadas de Burnett. O tensor pressão apresenta tres termos que não ocorrem na equação correspondente para um gás monoatômico rarefeito. Um deles é bem conhecido sendo proporcional ao divergente da velocidade do gás tendo como

coeficiente a viscosidade volumétrica. Os outros dois são proporcionais aos laplacianos da temperatura e da densidade e estão associados às pressões térmica e de densidade, respectivamente. O vetor fluxo de calor contém termos proporcionais a derivadas espaciais de segunda ordem da velocidade macroscópica do gás, denominados fluxos viscosos de calor. Todos os coeficientes destes termos são inversamente proporcionais à pressão do gás.

Os coeficientes nestas equações generalizadas de Navier-Stokes e Fourier são completamente determinados em termos dos coeficientes obtidos com a segunda aproximação para a função de distribuição do método de Chapman-Enskog os quais, por sua vez, dependem da massa e do diâmetro molecular.

As equações linearizadas de Burnett são também obtidas através de uma teoria fenomenológica baseada na termodinâmica estendida para um gás poliatômico com uma variável interna, desenvolvida por Kremer [26, 27]. O estado macroscópico do gás é descrito pelos dezessete campos escalares seguintes: densidade de massa, densidade de momento linear, tensor pressão, fluxo de calor translacional, densidade de energia da variável interna e fluxo de energia da variável interna. Há um igual número de equações de balanço para estes campos básicos.

Com as equações de balanço para os campos básicos utilizamos o método iterativo de Maxwell [28] da teoria cinética para determinar as equações linearizadas de Burnett para o tensor pressão e o vetor fluxo de calor. Estas equações contém coeficientes de transporte que podem ser determinados experimentalmente ou calculados através da teoria cinética.

Na teoria fenomenológica a temperatura é associada com o traço do tensor pressão enquanto que na teoria cinética ela é associada com a energia específica interna total. Com a finalidade de comparar as duas teorias associamos as temperaturas definidas nestas teorias de modo que os coeficientes de transporte da teoria fenomenológica podem ser identificados em termos de seus correspondentes da teoria cinética.

O conceito de temperatura desempenha um papel fundamental em termodinâmica principalmente porque ela é considerada uma grandeza facilmente mensurável. Utilizando a condição de salto para a temperatura numa parede termométrica verificamos que, para processos próximos do equilíbrio onde termos não lineares nos campos podem ser negligenciados, as temperaturas definidas pelas duas teorias são contínuas; entretanto, para processos em que os termos não lineares são relevantes as temperaturas são descontínuas. Nestes processos, o conceito de temperatura perde muito do seu valor como variável termodinâmica.

Capítulo 1

Fundamentos da Teoria Cinética de Gases Poliatômicos

1.1 Introdução

O objetivo deste capítulo é descrever os fundamentos da teoria cinética de gases poliatômicos e o seu desenvolvimento tem como base as referências [9] e [29] a [32].

A teoria cinética considera os gases como sendo constituídos de um número muito grande de moléculas que, na maior parte do tempo, se movimentam independentemente através do volume do gás. O movimento livre é brevemente interrompido quando uma molécula colide com as paredes do recipiente que a contém ou com outras moléculas.

Se a energia potencial de interação entre as moléculas puder ser desprezada em comparação com suas energias cinéticas temos um gás ideal e, em caso contrário, um gás denso ou real.

Para se ter uma estimativa de comprimentos característicos, consideremos as moléculas do gás hélio como esferas rígidas com diâmetro $a = 2,18 \times 10^{-10}$ m. Como um mol de gás, à temperatura de 273,15 K e pressão de uma atmosfera ($1,01 \times 10^5$ Pa), ocupa um volume de $2,24 \times 10^{-2}$ m³ e tem um número de moléculas igual ao número de Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ moléculas/mol, a densidade de número de moléculas é da ordem de $2,69 \times 10^{25}$ moléculas/m³.

Se imaginarmos o volume molar dividido em células cúbicas, com uma molécula por célula, o volume de cada célula será de $3,72 \times 10^{-26}$ m³ aproximadamente, que resulta num comprimento de aresta de $3,34 \times 10^{-9}$ m. Portanto, podemos concluir que a distância média d entre as moléculas é da ordem do comprimento de uma aresta, isto é, cerca de quinze vezes o diâmetro molecular.

Se considerarmos uma molécula teste que se move com uma velocidade v numa região onde a densidade de número de partículas é n , podemos dizer que, por unidade de tempo, a molécula teste colide com todas as outras moléculas cujos centros estão no cilindro com área de base πa^2 e altura v . O número de colisões por unidade de tempo, denominado de frequência de colisão, é $\nu = n\pi a^2 v$.

O tempo médio entre colisões é o inverso da frequência de colisões, ou seja

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{n\pi a^2 v} \quad (1.1)$$

e o livre caminho médio, que corresponde à distância média percorrida por uma molécula entre duas colisões, é dado através de

$$l = v\tau = \frac{1}{n\pi a^2}. \quad (1.2)$$

Por outro lado, o tempo de colisão τ_c , que representa o tempo de interação entre duas moléculas, é considerado como sendo diretamente proporcional ao alcance efetivo das forças intermoleculares e inversamente proporcional à velocidade da molécula. O alcance efetivo das forças, por sua vez, é da ordem do diâmetro molecular. Consequentemente, temos que

$$\tau_c \approx \frac{a}{v}. \quad (1.3)$$

Assim, com uma densidade do número de moléculas $n = 2,69 \times 10^{25}$ moléculas/m³ para moléculas com diâmetro $a = 2,18 \times 10^{-10}$ m e velocidade térmica média $v = 3,0 \times 10^2$ m/s, temos:

- livre caminho médio: $l = 2,5 \times 10^{-7}$ m,
- tempo médio entre colisões: $\tau = 8,3 \times 10^{-10}$ s,
- tempo de colisão: $\tau_c \approx 10^{-12}$ s.

Com estes valores concluímos que, para um gás ideal, o livre caminho médio l é cerca de oitenta vezes a distância média d entre as moléculas e que o tempo médio τ entre as colisões é cerca de mil vezes o tempo de colisão τ_c .

Em geral, gases constituídos de moléculas neutras a pressões até a ordem de 100 atm podem ser considerados como gases ideais pois, neste intervalo, a ocorrência de colisões ternárias (colisões entre três moléculas) é pequena em comparação com as colisões binárias.

Por outro lado, gases com temperaturas entre 50 K e 100 000 K podem ser tratados como gases clássicos ideais pois, neste intervalo, nem os efeitos quânticos nem os relativísticos são importantes.

Esta última observação nos permite descrever o movimento das moléculas a partir das leis da mecânica clássica Newtoniana. No entanto, estes limites não são absolutos pois a densidade do número de moléculas não pode ser considerada como arbitrária. Para assegurar que nestes limites os efeitos quânticos e relativísticos podem ser desprezados, as seguintes condições devem ser satisfeitas:

(i) o comprimento de onda de de Broglie λ_B associado a uma molécula, deve ser muito menor que a distância média d entre as moléculas:

$$\lambda_B = \frac{h}{(3mkT)^{1/2}} \ll d, \quad (1.4)$$

onde $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s é a constante de Planck;

(ii) a velocidade térmica média de uma molécula deve ser muito menor que a velocidade da luz no vácuo $c = 2,998 \times 10^8$ m/s.

1.2 Gases Poliatômicos

Os gases poliatômicos podem ser considerados como sendo constituídos por moléculas com graus de liberdade internos (ou modos de movimento) com os quais podemos associar estados de energia interna. Estes estados de energia interna podem ser: a energia rotacional da molécula, a energia de vibração dos átomos que compõem a molécula ou a energia de excitação eletrônica das moléculas.

Como os átomos, moléculas apresentam estados eletrônicos que são difíceis de serem excitados já que requerem vários elétrons-volt de energia acima do estado fundamental (1 elétron-volt de energia corresponde a uma temperatura aproximada de 11600 K). Para temperaturas moderadas os estados eletrônicos excitados das moléculas são inacessíveis, de modo que serão ignorados para os nossos objetivos.

No desenvolvimento deste trabalho consideraremos as moléculas constituintes do gás poliatômico como esferas rígidas e rugosas com diâmetro α , tendo a massa m distribuída simetricamente em torno do seu centro geométrico. Assim, a molécula apresenta três graus de liberdade translacionais associados à energia de translação $\frac{1}{2}mc^2$ do seu centro de massa e três graus de liberdade rotacionais associados à energia de rotação $\frac{1}{2}I\omega^2$; c é a velocidade do centro de massa, ω a velocidade angular em torno de um eixo que passa pelo centro de massa e I é o momento de inércia da molécula em relação a esse eixo.

Para um gás ideal a relação entre os calores específicos a pressão constante c_p e a volume constante c_v , é dada por [33]

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{2}{f}, \quad (1.5)$$

onde f é o número de graus de liberdade da molécula. Para o nosso modelo molecular esférico $f = 6$, de modo que $\gamma = \frac{4}{3} \simeq 1,33$. Na tabela 1.1, obtida de [34], apresentamos valores característicos para alguns gases poliatômicos que preenchem os requisitos deste modelo. Nesta tabela, $\Theta_{rot} = \frac{h^2}{2Ik}$ é a temperatura característica de rotação e $\Theta_{vib} = h\nu_{osc}$ é a temperatura

Gás	$\gamma = c_p/c_v$	ΔT (K)	Θ_{rot} (K)	Θ_{vib} (K)
CH ₄	1,33	60 < T < 200	7,4	1876
CF ₄	1,33	60 < T < 80	0,4	628
CD ₄	1,33	80 < T < 160	3,9	1546

Tabela 1.1: Temperaturas características para alguns gases poliatômicos.

Gás	m 10 ⁻²⁶ kg	a 10 ⁻¹⁰ m	I 10 ⁻⁴⁷ kg.m ²	κ	η 10 ⁻⁶ Pa.s
CH ₄	2,66	4,12	5,47	0,048	10,33
CF ₄	14,61	5,04	101,30	0,109	16,17
CD ₄	3,33	4,08	10,44	0,075	11,80

Tabela 1.2: Valores característicos para alguns gases poliatômicos a temperatura de 273 K e pressão de $1,01 \times 10^5$ Pa.

característica de vibração, onde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ e k são, respectivamente, as constantes de Planck e Boltzmann: ν_{osc} é a frequência característica de vibração da molécula. O valor $\gamma = \frac{4}{3}$ é verificado, aproximadamente e com os dados experimentais disponíveis, nos intervalos de temperatura apresentados na coluna para ΔT . Nestes intervalos, o metano (CH₄), o tetrafluoreto de carbono (CF₄) e o metano-d₄ (CD₄) não apresentam estados vibracionais excitados.

Na tabela 1.2 os valores para os diâmetros moleculares a para o CF₄ e CH₄ foram calculados a partir de valores experimentais dos coeficiente de viscosidade cisalhante η [35], através de [veja equação (3.62)]

$$\eta = \frac{15}{8a^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2}{(13\kappa + 6)}, \quad (1.6)$$

onde o momento de inércia adimensional é dado por

$$\kappa = \frac{4I}{ma^2}. \quad (1.7)$$

O coeficiente de viscosidade cisalhante para o CD₄ foi calculado a partir do coeficiente de viscosidade do CH₄, através da relação [36]

$$\mu_{CD_4} = 1,142 \mu_{CH_4}. \quad (1.8)$$

O fato de gases poliatômicos apresentarem energias moleculares internas implica em diferenças significativas com os gases monoatômicos. Estas diferenças estão relacionadas com o

Figura 1.1: Valores experimentais para o calor específico c_v para o gás H_2 .

calor específico a volume constante c_v e com a relação λ/η entre o coeficiente de condutividade térmica λ e o coeficiente de viscosidade de cisalhamento η . Para um gás monoatômico c_v é praticamente constante e dado por $c_v = \frac{3}{2} \frac{k}{m}$, sendo m a massa da partícula do gás. Para um gás poliatômico c_v é uma função da temperatura. A figura 1.1 mostra o comportamento de c_v em função da temperatura para um gás de hidrogênio. Para temperaturas muito baixas, c_v coincide com o valor do calor específico a volume constante de um gás monoatômico ($c_v = \frac{3}{2} \frac{k}{m}$). Este fato pode ser interpretado considerando que, a temperaturas muito baixas, as energias de rotação e vibração não estão ainda excitadas. À medida que a temperatura cresce a energia rotacional é excitada e o calor específico a volume constante cresce até $c_v = \frac{5}{2} \frac{k}{m}$. O contínuo aumento da temperatura faz com que a energia de vibração da molécula seja excitada de modo que o calor específico cresce até o valor $c_v = \frac{7}{2} \frac{k}{m}$.

Os graus de liberdade referentes à energia de excitação eletrônica só são ativados a temperaturas mais altas (em particular, para pressões moderadas a molécula H_2 se dissocia antes de atingir o valor $c_v = \frac{7}{2} \frac{k}{m}$).

A relação λ/η para gases monoatômicos é praticamente uma constante e dada por [9]

$$\frac{\lambda}{\eta} = \frac{15}{4} \frac{k}{m} = \frac{5}{2} c_v^T, \quad (1.9)$$

onde $c_v^T = \left(\frac{\partial \epsilon^T}{\partial T} \right)_v$ é o calor específico a volume constante correspondente à energia específica de translação $\epsilon^T = \frac{3}{2} \frac{k}{m} T$.

Várias fórmulas foram propostas para a relação λ/η para gases poliatômicos (veja, por exemplo, [37]). A mais antiga delas é devida a Encken [38], que dividiu a condutividade

Gás	$[f_E]_{exp}$	$[f_E]_{teo}$
He	2,45	2,50
Ne	2,52	2,50
Ar	2,48	2,50
H ₂	2,02	1,90
CH ₄	1,77	1,75

Tabela 1.3: Valores experimentais e teóricos para o número de Eucken.

térmica em duas partes:

$$\lambda = \eta (f_T c_v^T + f_I c_v^I) . \quad (1.10)$$

O primeiro termo do lado direito está associado ao transporte de energia translacional pela molécula enquanto que o segundo considera o transporte de energia da variável interna; $c_v^I = \left(\frac{\partial \epsilon^I}{\partial T} \right)_v$ é o calor específico a volume constante correspondente à energia específica da variável interna ϵ^I .

Eucken escolheu os valores $f_T = \frac{5}{2}$ e $f_I = 1$, de modo que podemos escrever para a equação (1.10):

$$\frac{\lambda}{\eta} = \frac{5}{2} c_v^T + c_v^I . \quad (1.11)$$

A equação anterior pode também ser escrita como

$$f_E = \frac{\lambda}{\eta c_v} = \frac{9}{2f} + 1 , \quad (1.12)$$

onde f é o número de graus de liberdade da molécula e

$$c_v = c_v^T + c_v^I = \frac{f}{2} \frac{k}{m} \quad (1.13)$$

é o calor específico total a volume constante. A combinação adimensional $f_E = \frac{\lambda}{\eta c_v}$ é denominada de *número de Eucken*.

As partículas de gases monoatômicos apresentam três graus de liberdade translacionais ($f = 3$) e, segundo a equação (1.12), $f_E = 2,5$. À temperatura de 273 K as energias de rotação das moléculas do gases hidrogênio (H₂) e metano (CH₄) estão completamente excitadas enquanto que as energias de vibração ainda não estão. Podemos afirmar então, que o número de graus de liberdade para a molécula de hidrogênio é $f = 5$ pois é uma molécula linear, enquanto que para a molécula esférica do metano temos $f = 6$.

A tabela 1.2 apresenta, para alguns gases monoatômicos e poliatômicos, os valores experimentais (obtidos de [9]) e teóricos (obtidos da equação (1.12)) para o número de Eucken, para a temperatura de 273 K. Verificamos uma boa concordância entre valores teóricos e os obtidos experimentalmente.

Como a fórmula de Eucken (1.12) independe da temperatura, decorre que os valores teóricos são válidos para quaisquer temperaturas; obviamente, ela não deve ter validade geral.

1.3 Gases Poliatômicos de Moléculas Rugosas

Diversos modelos moleculares foram introduzidos para descrever as colisões inelásticas entre as moléculas de gases poliatômicos, dentre os os quais citamos:

(i) o modelo de esferas lisas, elásticas e rugosas em que duas esferas se aderem sem deslizar numa colisão binária; este modelo foi introduzido por Bryan [17] e utilizado por Pidduck [39] no cálculo de coeficientes de transporte;

(ii) o modelo de esferas lisas em que o centro de massa e o centro geométrico da esfera não coincidem (*loaded spheres*), introduzido por Jeans [40];

(iii) o modelo de esferocilindros de Kihara [41], que consiste de cilindros com semi-esferas em suas extremidades.

Dentre estes modelos, o das esferas elásticas e rugosas é o mais simples de ser tratado matematicamente, desde que o estado dinâmico da molécula é caracterizado por somente três variáveis: a posição e a velocidade linear do seu centro de massa além da velocidade angular em torno de um eixo que passa pelo centro de massa da molécula; não são necessárias variáveis adicionais para especificar a orientação da molécula no espaço. É o modelo que empregaremos no desenvolvimento deste trabalho.

Na descrição de gases poliatômicos consideraremos que as moléculas que constituem o gás possuem energias cinética de translação e interna de rotação. Um modelo clássico para tais moléculas foi introduzido por Bryan [17] que considerou-as como esferas rígidas, perfeitamente elásticas e rugosas, com a massa distribuída simetricamente em torno do centro da esfera.

Segundo este modelo, numa colisão elástica binária os pontos das esferas que entram em contato se aderem sem deslizamento; inicialmente, cada esfera é deformada pela outra e, em seguida, a energia de deformação é reconvertida em energias cinética de translação e rotação, nenhuma energia sendo perdida. Como consequência, a velocidade relativa dos pontos das esferas que entram em contato é revertida após a colisão.

Este modelo é relativamente simples desde que a caracterização de uma molécula é feita através de apenas dois parâmetros: o diâmetro a e o momento de inércia I . Não são necessários parâmetros adicionais como, por exemplo, indicar a orientação da molécula no espaço.

O modelo molecular de esferas rugosas foi empregado pela primeira vez por Pidduck [39] no cálculo para os coeficientes de transporte de gases poliatômicos.

Figura 1.2: Colisão elástica entre duas esferas rugosas.

1.3.1 Dinâmica da Colisão Binária

Vamos analisar a colisão elástica entre duas moléculas representadas por esferas rígidas, perfeitamente elásticas e rugosas, com diâmetro a , massa m e momento de inércia I . Na colisão ocorre uma troca de energias cinéticas de translação e rotação através da ação de impulsos mútuos entre as moléculas. Denotaremos por (c, ω) e (c_1, ω_1) as velocidades linear e angular das duas moléculas antes da colisão e por (c', ω') e (c'_1, ω'_1) suas correspondentes velocidades após a colisão. Nosso objetivo nesta seção é determinar as relações que permitem obter as velocidades moleculares pós-colisionais $(c', \omega'; c'_1, \omega'_1)$ em termos das velocidades pré-colisionais $(c, \omega; c_1, \omega_1)$.

Definimos a velocidade linear relativa dos centros de massa das esferas, antes da colisão, por

$$g = c_1 - c, \quad (1.14)$$

e, após a colisão, por

$$g' = c'_1 - c'. \quad (1.15)$$

Numa colisão binária, a molécula denotada por 1 exerce um impulso $-\mathbf{J}$ sobre a molécula sem rótulo e, simultaneamente, experimenta um impulso $\mathbf{J}$ o que provoca a alteração de suas velocidades pré-colisionais (veja figura 1.2).

O vetor de colisão (ou vetor apsidal) é definido por

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{g} - \mathbf{g}'}{|\mathbf{g} - \mathbf{g}'|}, \quad (1.16)$$

tem a direção da reta que une os centros da moléculas no instante da colisão e é dirigido da molécula 1 para a molécula sem rótulo; além disso, $\mathbf{k}$ bissecta o ângulo formado pelas direções das velocidades relativas $\mathbf{g}$ e $\mathbf{g}'$. Na figura 1.2, $\chi = \pi - 2\theta$ é o ângulo de espalhamento e b é o parâmetro de impacto para a colisão.

A partir das leis de conservação dos momentos linear e angular para as esferas, podemos escrever as equações de impacto como

$$mc' = mc - J, \quad mc'_1 = mc_1 + J, \quad (1.17)$$

$$I\omega' = I\omega + \frac{a}{2} k \times J, \quad I\omega'_1 = I\omega_1 + \frac{a}{2} k \times J. \quad (1.18)$$

Por outro lado, se designarmos por V a velocidade relativa dos pontos das esferas que entram em contato antes do choque, temos

$$V = c_1 - \frac{a}{2} k \times \omega_1 - c - \frac{a}{2} k \times \omega, \quad (1.19)$$

e após o choque

$$V' = c'_1 - \frac{a}{2} k \times \omega'_1 - c' - \frac{a}{2} k \times \omega'. \quad (1.20)$$

Para esferas rugosas, a velocidade relativa dos pontos que entram em contato é revertida após a colisão ou seja,

$$V' = -V \quad (1.21)$$

e subtraindo a equação (1.20) da (1.19), tendo em conta a equação (1.21), resulta

$$2V = c_1 - \frac{a}{2} k \times \omega_1 - c - \frac{a}{2} k \times \omega - c'_1 + \frac{a}{2} k \times \omega'_1 + c'_1 + \frac{a}{2} k \times \omega'. \quad (1.22)$$

Com o emprego das equações (1.17) e (1.18), obtemos

$$V = -\frac{1}{m}J + \frac{a^2}{4I}[(J \cdot k)k - J]. \quad (1.23)$$

Definimos o momento de inércia adimensional por

$$\kappa = \frac{4I}{ma^2}, \quad (1.24)$$

sendo que κ varia desde o valor 0, que corresponde à concentração de massa no centro da esfera, até um valor máximo de 2/3 que corresponde à distribuição uniforme de massa na superfície da esfera. O valor $\kappa = 2/5$ corresponde à distribuição uniforme de massa na esfera.

Assim, da equação (1.23), temos

$$V = -\frac{1}{m}J + \frac{1}{m\kappa}[(k \cdot J)k - J] \quad (1.25)$$

e, multiplicando escalarmente a equação anterior por k , obtemos

$$\mathbf{V} \cdot \mathbf{k} = -\frac{1}{m} \mathbf{J} \cdot \mathbf{k}. \quad (1.26)$$

Substituindo esta equação na (1.25) e resolvendo para $\mathbf{J}$, resulta:

$$\mathbf{J} = -\frac{m\kappa}{(\kappa+1)} \left[\mathbf{V} + \frac{1}{\kappa} (\mathbf{V} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{k} \right]. \quad (1.27)$$

Se substituirmos o impulso $\mathbf{J}$ nas equações de impacto (1.17) e (1.18) obtemos as velocidades finais em termos das velocidades iniciais, ou seja

$$\mathbf{c}' = \mathbf{c} + \frac{\kappa}{(\kappa+1)} \left[\mathbf{g} - \frac{a}{2} \mathbf{k} \times (\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\omega}_1) + \frac{1}{\kappa} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{k} \right], \quad (1.28)$$

$$\mathbf{c}'_1 = \mathbf{c}_1 - \frac{\kappa}{(\kappa+1)} \left[\mathbf{g} - \frac{a}{2} \mathbf{k} \times (\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\omega}_1) + \frac{1}{\kappa} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{k} \right], \quad (1.29)$$

$$\boldsymbol{\omega}' = \boldsymbol{\omega} - \frac{2}{a(\kappa+1)} \left\{ \mathbf{k} \times \mathbf{g} - \frac{a}{2} \mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times (\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\omega}_1)] \right\}, \quad (1.30)$$

$$\boldsymbol{\omega}'_1 = \boldsymbol{\omega}_1 - \frac{2}{a(\kappa+1)} \left\{ \mathbf{k} \times \mathbf{g} - \frac{a}{2} \mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times (\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\omega}_1)] \right\}. \quad (1.31)$$

Notemos que, para κ tendendo a zero, as equações (1.28) e (1.29) se transformam em

$$\mathbf{c}' = \mathbf{c} + (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{k}, \quad (1.32)$$

$$\mathbf{c}'_1 = \mathbf{c}_1 - (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{k}, \quad (1.33)$$

que são as relações entre as velocidades pós-colisionais e pré-colisionais obtidas no modelo de esfera lisas, empregadas no estudo de gases monoatômicos [9]. Neste modelo, as velocidades lineares pós-colisionais independem das velocidades angulares. Por outro lado, pelo princípio da equipartição da energia, as energias cinéticas médias para uma molécula estão relacionadas por

$$\frac{1}{2} m \overline{c_i^2} = \frac{1}{2} I \overline{\omega_i^2} = \frac{1}{8} m a^2 \kappa \overline{\omega^2} = \frac{1}{2} kT, \quad (1.34)$$

ou seja,

$$\overline{c_i^2} = \frac{1}{4} a^2 \kappa \overline{\omega_i^2}, \quad (1.35)$$

de modo que, para κ tendendo a zero, o módulo de $\mathbf{c}$ deve ser muito menor que o módulo de $a\boldsymbol{\omega}$: assim, as equações (1.30) e (1.31) se reduzem a

Figura 1.3: Colisões direta e inversa de moléculas no modelo de esferas lisas.

$$\omega' = \omega + k \times [k \times (\omega + \omega_1)], \quad (1.36)$$

$$\omega'_1 = \omega_1 + k \times [k \times (\omega + \omega_1)], \quad (1.37)$$

ou seja, as velocidades angulares finais independem das velocidades lineares.

Das equações (1.28) e (1.29), podemos verificar que

$$g \cdot k = -g' \cdot k = g' \cdot k'. \quad (1.38)$$

No modelo de esferas lisas, a cada choque direto entre duas moléculas com velocidades c e c_1 , vetor de colisão k e que resultam em moléculas com velocidades pós-colisionais c' e c'_1 , corresponde um choque inverso entre moléculas com velocidades pré-colisionais c' e c'_1 , vetor de colisão $k' = -k$ e que resultam em moléculas com velocidades pós-colisionais c e c_1 . Isto pode ser verificado através das equações (1.32), (1.33) e (1.38), e está ilustrado na figura 1.3.

Para o caso de gases poliatômicos no modelo de moléculas esféricas rugosas não existe um choque inverso, ou seja, moléculas com velocidades pré-colisionais $(c', \omega'; c'_1, \omega'_1)$ que resultam em moléculas com velocidades pós-colisionais $(c, \omega; c_1, \omega_1)$ e vetor de colisão $k' = -k$, como pode ser verificado das equações (1.28) e (1.31). Assim, denotaremos por (c^*, ω^*) e (c_1^*, ω_1^*) as velocidades pré-colisionais que correspondem às velocidades pós-colisionais (c, ω) e (c_1, ω_1) , com vetor de colisão $k^* = -k$. Esta é denominada de *colisão de restituição* e corresponde à colisão direta descrita pelas equações (1.28) a (1.31).

Com estas considerações podemos escrever as velocidades pós-colisionais em termos das pré-colisionais, das equações (1.28) a (1.31), como

$$c = c^* + \frac{\kappa}{(\kappa + 1)} \left[g^* - \frac{a}{2} k^* \times (\omega^* + \omega_1^*) + \frac{1}{\kappa} (g^* \cdot k^*) k^* \right], \quad (1.39)$$

$$c_1 = c_1^* - \frac{\kappa}{(\kappa + 1)} \left[g^* - \frac{a}{2} k^* \times (\omega^* + \omega_1^*) + \frac{1}{\kappa} (g^* \cdot k^*) k^* \right], \quad (1.40)$$

$$\omega = \omega^* - \frac{2}{a(\kappa + 1)} \left\{ k^* \times g^* - \frac{a}{2} k^* \times [k^* \times (\omega^* + \omega_1^*)] \right\}, \quad (1.41)$$

$$\omega_1 = \omega_1^* - \frac{2}{a(\kappa + 1)} \left\{ k^* \times g^* - \frac{a}{2} k^* \times [k^* \times (\omega^* + \omega_1^*)] \right\}, \quad (1.42)$$

onde

$$g^* = c_1^* - c^*, \quad k^* = -k. \quad (1.43)$$

Por outro lado, das equações (1.38), (1.39) e (1.40), temos que

$$g \cdot k = -g' \cdot k = g' \cdot k' = -g^* \cdot k = g^* \cdot k^*. \quad (1.44)$$

1.3.2 A Equação de Boltzmann

Uma molécula de um gás poliatômico pode ser especificada, em cada instante de tempo t , pela posição x de seu centro de massa, a velocidade linear c do centro de massa e a velocidade angular ω em torno de um eixo que passa pelo centro de massa. Associamos a cada molécula um ponto no espaço 9-dimensional, denominado espaço de fase μ , determinado por três coordenadas de posição e seis coordenadas de velocidades. Neste espaço, o sistema constituído pelas N moléculas do gás é descrito por N pontos com coordenadas $(x_\alpha, c_\alpha, \omega_\alpha)$, sendo $\alpha = 1, 2, \dots, N$.

O estado do gás no espaço de fase μ é descrito por uma função de distribuição $f(x, c, \omega, t)$, tal que

$$f(x, c, \omega, t) dx dc d\omega, \quad (1.45)$$

nos dá o número de moléculas que se encontram no elemento de volume entre x e $x + dx$, com velocidades lineares entre c e $c + dc$ e velocidades angulares entre ω e $\omega + d\omega$, no instante t .

Vamos considerar que cada molécula do gás, com momento de inércia I e momento angular $L = I\omega$, esteja sujeita a uma força específica externa F_m que não depende das velocidades das moléculas, dada por

$$F_m = F + F_H, \quad (1.46)$$

onde F é uma força específica que pode alterar as velocidades lineares das moléculas (como a força gravitacional, por exemplo) e F_H é uma força específica que pode alterar as velocidades

angulares das moléculas (por exemplo, em campos magnéticos externos o torque sobre uma molécula é dado por $\tau = I \frac{d\omega}{dt}$).

Portanto, após um intervalo de tempo Δt as moléculas ocuparão uma nova posição no espaço de fase, a saber: $x + c\Delta t$, $c + F\Delta t$ e $\omega + \frac{\tau}{I}\Delta t$. Podemos então afirmar que: no intervalo de tempo entre t e $t + \Delta t$, o número de moléculas que se encontram no elemento de volume entre $x + c\Delta t$ e $(x + c\Delta t) + dx$, com velocidades lineares entre $c + F\Delta t$ e $(c + F\Delta t) + dc$ e com velocidades angulares entre $\omega + \frac{\tau}{I}\Delta t$ e $(\omega + \frac{\tau}{I}\Delta t) + d\omega$, é dado por

$$f\left(x + c\Delta t, c + F\Delta t, \omega + \frac{\tau}{I}\Delta t, t + \Delta t\right) dx dc d\omega. \quad (1.47)$$

Os números de moléculas representados pelas equações (1.45) e (1.47) seriam iguais se não houvessem colisões entre as moléculas. Porém, as colisões alteram a densidade do número de moléculas no elemento de volume $dx dc d\omega$ desde que algumas moléculas deixam o elemento de volume enquanto outras, provenientes de outros elementos de volume, entram no mesmo. A mudança do número de moléculas neste elemento de volume é proporcional ao elemento de volume $dx dc d\omega$, isto é

$$\left[f\left(x + c\Delta t, c + F\Delta t, \omega + \frac{\tau}{I}\Delta t, t + \Delta t\right) - f(x, c, \omega, t) \right] dx dc d\omega = Q dx dc d\omega \Delta t, \quad (1.48)$$

onde Q é a taxa de variação temporal da função de distribuição f devido as colisões entre as moléculas.

Se dividirmos a equação (1.48) por $dx dc d\omega$ e passarmos ao limite quando Δt tende a zero, obtemos a *equação de Boltzmann*

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial c_i} + \frac{\tau_i}{I} \frac{\partial f}{\partial \omega_i} = Q. \quad (1.49)$$

A taxa de variação temporal Q apresenta duas contribuições, ou seja

$$Q = Q^{(+)} + Q^{(-)}, \quad (1.50)$$

onde $Q^{(+)}$ está relacionado ao número de moléculas que entram no elemento de volume $dx dc d\omega$ e $Q^{(-)}$ ao número de moléculas que saem deste volume. Na determinação de Q empregaremos as seguintes hipóteses:

(i) para um gás rarefeito somente as interações entre pares de moléculas (colisões binárias) são levadas em consideração ;

(ii) durante uma colisão o efeito das forças externas é pequeno quando comparado com o efeito das forças de interação entre as moléculas;

(iii) as velocidades de duas moléculas, para quaisquer posição e tempo, não estão correlacionadas (hipótese do caos molecular);

Figura 1.4: Esfera de influência numa colisão binária.

(iv) a função de distribuição é considerada constante ao longo de distâncias comparáveis ao tamanho da molécula porém, não ao longo de distâncias comparáveis ao livre caminho médio.

Cálculo de Q . Para calcular a taxa de colisões Q observemos inicialmente que, no instante da colisão, o centro da molécula 1 está sobre a superfície de uma esfera de raio a , centrada na molécula sem rótulo, que denominamos de esfera de influência (veja figura 1.4); a condição $\mathbf{g} \cdot \mathbf{k} > 0$ deve ser verificada pois assegura que a molécula 1 se desloca na direção da molécula sem rótulo.

Consideremos as colisões entre moléculas com velocidades entre $(\mathbf{c}, \omega)$ e $(\mathbf{c} + d\mathbf{c}, \omega + d\omega)$ com moléculas com velocidades entre $(\mathbf{c}_1, \omega_1)$ e $(\mathbf{c}_1 + d\mathbf{c}_1, \omega_1 + d\omega_1)$ e direções da linha que une os centros das moléculas entre $\mathbf{k}$ e $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$. Podemos, também, interpretar $d\mathbf{k}$ como o elemento de ângulo sólido subentendido por uma esfera com raio unitário $|\mathbf{k}| = 1$, ou seja, $d\mathbf{k} = d\Omega = \sin \theta d\theta d\epsilon$, onde θ e ϵ são, respectivamente, ângulos polar e azimutal [9]. Conseqüentemente, no intervalo de tempo entre t e $t + \Delta t$, todas as moléculas cujos centros estiverem dentro do cilindro com área de base $a^2 d\Omega = a^2 dk = a^2 \sin \theta d\theta d\epsilon$ e altura $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})dt$, irão colidir com a molécula com centro em $\mathbf{x}$.

Portanto, o número de colisões que ocorrem no elemento de volume $d\mathbf{x}$ e no intervalo de tempo dt , é dado por

$$\underbrace{f(x, c, \omega, t) dx dc d\omega}_{(a)} \underbrace{f(x, c_1, \omega_1, t) a^2 (g \cdot k) dk dc_1 d\omega_1 dt}_{(b)}. \quad (1.51)$$

Nesta expressão, o fator (a) representa o número de moléculas com velocidades entre (c, ω) e $(c + dc, \omega + d\omega)$ que se encontram no elemento de volume entre x e $x + dx$, enquanto que o fator (b) representa o número de moléculas com velocidades entre (c_1, ω_1) e $(c_1 + dc_1, \omega_1 + d\omega_1)$ que se encontram no cilindro com volume $a^2 (g \cdot k) dk dt$.

Se dividirmos a equação (1.51) por $dx dc d\omega dt$ e integrarmos sobre todas as velocidades c_1 e ω_1 e sobre todas as direções de k , obteremos a densidade do número total de colisões por intervalo de tempo dt que anulam pontos de fase com velocidades c e ω no elemento $dx dc d\omega$ do espaço de fase, ou seja ¹

$$Q^{(-)} = \int f(x, c, \omega, t) f_1(x, c_1, \omega_1, t) a^2 (g \cdot k) dk dc_1 d\omega_1. \quad (1.52)$$

Por outro lado, a criação de pontos de fase com velocidades (c, ω) no espaço de fase ocorre através de colisões de restituição, ou seja, das colisões entre moléculas com velocidades (c^*, ω^*) com moléculas com velocidades (c_1^*, ω_1^*) e vetor de colisão $k^* = -k$; a densidade do número destas colisões, no intervalo de tempo dt , tem forma análoga a da equação (1.51), isto é

$$f(x, c^*, \omega^*, t) dx dc^* d\omega^* f(x, c_1^*, \omega_1^*, t) a^2 (g^* \cdot k^*) dk^* dc_1^* d\omega_1^* dt, \quad (1.53)$$

com g^* e k^* definidos pela equação (1.43).

A relação entre elementos de volume no espaço das velocidades é dada por

$$dc d\omega dc_1 d\omega_1 = |J| dc^* d\omega^* dc_1^* d\omega_1^*, \quad (1.54)$$

onde J é o determinante jacobiano da transformação, definido por

$$J = \frac{\partial(c, \omega, c_1, \omega_1)}{\partial(c^*, \omega^*, c_1^*, \omega_1^*)}. \quad (1.55)$$

Com as equações de transformação (1.39) a (1.43) obtemos que $|J| = 1$; assim, a equação (1.54) torna-se

$$dc d\omega dc_1 d\omega_1 = dc^* d\omega^* dc_1^* d\omega_1^*, \quad (1.56)$$

¹ Nesta equação o símbolo de integração representa oito integrais correspondentes a: três componentes da velocidade linear c_1 e três componentes da velocidade angular ω_1 , as quais tem como limites $-\infty$ e $+\infty$; o ângulo polar θ , com limites 0 e $\pi/2$, e o ângulo azimutal ϵ , com limites 0 e 2π . θ e ϵ são coordenadas esféricas para o versor k .

de modo que a equação (1.53) pode ser escrita como

$$f(x, c^*, \omega^*, t) dx dc d\omega f(x, c_1^*, \omega_1^*, t) a^2 (g^* \cdot k^*) dk dc_1 d\omega_1 dt. \quad (1.57)$$

Dividindo esta equação por $dx dc d\omega dt$, considerando da equação (1.44) que $g^* \cdot k^* = g \cdot k$ e integrando sobre todas as velocidades e sobre todas as direções possíveis de colisão, obtemos

$$Q^{(+)} = \int f(x, c^*, \omega^*, t) f_1(x, c_1^*, \omega_1^*, t) a^2 (g \cdot k) dk dc_1 d\omega_1, \quad (1.58)$$

que representa a densidade do número de colisões, por intervalo de tempo dt , que cria pontos de fase com velocidades (c, ω) no elemento do espaço de fase $dx dc d\omega$.

Das equações (1.49), (1.50), (1.52) e (1.58) obtemos a *equação íntegro-diferencial de Boltzmann*, na forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial c_i} + \frac{\tau_i}{I} \frac{\partial f}{\partial \omega_i} = \int (f_1^* f^* - f_1 f) a^2 (g \cdot k) dk dc_1 d\omega_1. \quad (1.59)$$

Nesta equação introduzimos as seguintes abreviações:

$$\begin{aligned} f^* &= f(x, c^*, \omega^*, t), & f &= f(x, c, \omega, t), \\ f_1^* &= f_1(x, c_1^*, \omega_1^*, t), & f_1 &= f_1(x, c_1, \omega_1, t), \end{aligned} \quad (1.60)$$

sendo que os termos com asterisco denotam colisões de restituição.

É conveniente ressaltar que na equação (1.59) as funções de distribuição são calculadas no mesmo ponto x no instante da colisão. Isto reflete o fato de que para um gás rarefeito não se consideram as dimensões das moléculas.

1.3.3 A Equação de Transporte e os Invariantes de Soma

Para obtermos a equação de transporte iniciamos multiplicando a equação de Boltzmann (1.59) por uma função arbitrária $\varphi(x, c, \omega, t)$ e integrando a equação resultante em todos os valores das velocidades c e ω , ou seja

$$\int \varphi \left(\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial c_i} + \frac{\tau_i}{I} \frac{\partial f}{\partial \omega_i} \right) dc d\omega = \int \varphi (f_1^* f^* - f_1 f) a^2 (g \cdot k) dk dc d\omega dc_1 d\omega_1. \quad (1.61)$$

A equação anterior pode também, ser escrita como

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int \varphi f dc d\omega + \frac{\partial}{\partial x_i} \int c_i \varphi f dc d\omega - \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} + c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial \varphi}{\partial c_i} + \frac{\tau_i}{I} \frac{\partial \varphi}{\partial \omega_i} \right) f dc d\omega = \\ = \int \varphi (f_1^* f^* - f_1 f) a^2 (g \cdot k) dk dc d\omega dc_1 d\omega_1, \end{aligned} \quad (1.62)$$

onde consideramos que as velocidades moleculares são independentes da posição e, do teorema de Gauss, que

$$\begin{aligned} \int \frac{\partial}{\partial c_i} (\varphi F_i f) dc &= \oint (\varphi F_i f) n_i^c dS_c = 0, \\ \int \frac{\partial}{\partial \omega_i} (\varphi \tau_i f) d\omega &= \oint (\varphi \tau_i f) n_i^\omega dS_\omega = 0, \end{aligned} \quad (1.63)$$

onde n_i^c e n_i^ω são as componentes do versores perpendiculares aos respectivos elementos de área dS_c e dS_ω , do espaço de velocidades. Ambas as integrais são nulas pois a função de distribuição decai rapidamente a zero para grandes valores das velocidades.

Além disso, no caso de campos magnéticos aplicados $\frac{\partial \tau_i}{\partial \omega_i} = 0$ [veja equação (4.38)]. Para transformar o lado direito da equação (1.62) consideremos que, das equações (1.28) a (1.31) e (1.56), temos que

$$dc d\omega dc_1 d\omega_1 = dc' d\omega' dc'_1 d\omega'_1 = dc^* d\omega^* dc_1^* d\omega_1^*. \quad (1.64)$$

Desta forma, da equação (1.44) podemos escrever que

$$\begin{aligned} &\int \varphi(x, c, \omega, t) f_1^* f^* a^2 (g \cdot k) dk dc d\omega dc_1 d\omega_1 \\ &= \int \varphi(x, c, \omega, t) f_1^* f^* a^2 (g^* \cdot k^*) dk^* dc^* d\omega^* dc_1^* d\omega_1^* \\ &= \int \varphi(x, c', \omega', t) f_1 f a^2 (g \cdot k) dk dc d\omega dc_1 d\omega_1, \end{aligned} \quad (1.65)$$

onde a última igualdade resulta da observação de que $(c^*, \omega^*; c_1^*, \omega_1^*)$ representam as velocidades iniciais correspondentes às velocidades finais $(c, \omega; c_1, \omega_1)$, com a direção da linha que une os centros dada por $k^* = -k$; apenas trocamos a notação e adotamos $(c, \omega; c_1, \omega_1)$ para as velocidades iniciais, $(c', \omega'; c'_1, \omega'_1)$ para as velocidades finais e k para a direção da linha que une os centros. Portanto, para o lado direito da equação (1.62), temos

$$\begin{aligned} \int \varphi (f_1^* f^* - f_1 f) a^2 (g \cdot k) dk dc d\omega dc_1 d\omega_1 &= \int (\varphi' - \varphi) f_1 f a^2 (g \cdot k) dk dc d\omega dc_1 d\omega_1 = \\ &= \int (\varphi'_1 - \varphi_1) f_1 f a^2 (g \cdot k) dk dc d\omega dc_1 d\omega_1. \end{aligned} \quad (1.66)$$

Para obter a última igualdade da equação anterior mudamos o papel das moléculas que colidem, isto é, consideramos moléculas com velocidades iniciais $(c_1, \omega_1; c, \omega)$ e velocidades finais $(c'_1, \omega'_1; c', \omega')$; consequentemente, trocamos k por $-k$ e g por $-g$.

Com a equação (1.66) podemos reescrever a (1.62) na forma

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} \int \varphi f dc d\omega + \frac{\partial}{\partial x_i} \int c_i \varphi f dc d\omega - \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} + c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial \varphi}{\partial c_i} + \frac{\tau_i}{I} \frac{\partial \varphi}{\partial \omega_i} \right) f dc d\omega \\
& = \int \varphi (f_1^* f^* - f_1 f) a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc d\omega dc_1 d\omega_1 = \\
& = \frac{1}{2} \int (\varphi'_1 + \varphi' - \varphi_1 - \varphi) a^2 f_1 f (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc d\omega dc_1 d\omega_1,
\end{aligned} \tag{1.67}$$

que é a equação de transporte para gases poliatômicos, a qual será empregada na determinação das equações de balanço para as propriedades macroscópicas do gás.

A equação (1.67) pode ser escrita na forma abreviada

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\Psi v_i + \phi_i) = S + P, \tag{1.68}$$

onde Ψ é a densidade de uma quantidade aditiva arbitrária, v_i é a velocidade hidrodinâmica do gás, ϕ_i a sua densidade de fluxo, S a densidade de suprimento relacionada às forças e torques externos e P o termo de produção. Essas quantidades são definidas por:

$$\Psi = \int \varphi f dc d\omega, \tag{1.69}$$

$$\phi_i = \int \varphi C_i f dc d\omega, \tag{1.70}$$

$$S = \int \left(F_i \frac{\partial \varphi}{\partial c_i} + \frac{\tau_i}{I} \frac{\partial \varphi}{\partial \omega_i} \right) f dc d\omega, \tag{1.71}$$

$$P = \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} + c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right) f dc d\omega + \frac{1}{2} \int (\varphi'_1 + \varphi' - \varphi_1 - \varphi) f f_1 a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc d\omega dc_1 d\omega_1, \tag{1.72}$$

onde $C_i = c_i - v_i$ é a velocidade peculiar da molécula.

Uma grandeza ψ que se conserva numa colisão, isto é, que satisfaz à equação

$$\psi + \psi_1 = \psi' + \psi'_1, \tag{1.73}$$

é denominada um *invariante de soma*. Para estas grandezas o termo de colisão da equação de transporte (1.67) é nulo. No caso de gases poliatômicos, os invariantes de soma para um par de moléculas, são:

• a massa

$$\psi^{(1)} = m. \tag{1.74}$$

- o momento linear

$$\psi^{(2)} = m\mathbf{c}, \quad (1.75)$$

- a energia total

$$\psi^{(3)} = \frac{1}{2}mc^2 + \frac{1}{2}I\omega^2, \quad (1.76)$$

- o momento angular total

$$\psi^{(4)} = I\boldsymbol{\omega} + \mathbf{x} \times (m\mathbf{c}), \quad (1.77)$$

onde $\mathbf{x}$ é o vetor posição do centro de massa da molécula. O invariante de soma $\psi^{(4)}$ é importante quando tratamos do gás denso de Enskog [9] para o qual as posições das moléculas são consideradas como distintas numa colisão. Este não é o caso dos gases rarefeitos, que constituem o objeto do nosso estudo.

Capítulo 2

Descrição Macroscópica de um Gás Ideal Poliatômico

2.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos uma descrição macroscópica de gases ideais poliatômicos a partir dos conceitos microscópicos da teoria cinética.

Do ponto de vista da termodinâmica um gás ideal poliatômico pode ser descrito através de cinco campos básicos denominados de campos da termodinâmica. Estes campos satisfazem a equações de balanço que podem ser obtidas através da teoria cinética. Para tornar este conjunto de equações um sistema fechado novas grandezas, denominadas de grandezas constitutivas, devem ser determinadas.

Verificamos que, da equação de balanço para a densidade de entropia, decorre uma desigualdade que explicita o fato de que a produção de entropia é uma grandeza não negativa. Esta afirmação é conhecida em teoria cinética como o teorema H de Boltzmann e, em termodinâmica, como a segunda lei da termodinâmica.

A função de distribuição para o estado de equilíbrio de um gás poliatômico é determinada através de um método análogo ao que conduz à função de distribuição maxwelliana para gases monoatômicos isto é, tornando nulo o termo de colisão na equação de Boltzmann.

Através da equação de Boltzmann concluímos que um gás poliatômico no estado de equilíbrio é regido pelas equações de balanço para um fluido de Euler, com as condições adicionais de que o gradiente de temperatura e o gradiente da velocidade hidrodinâmica são nulos.

2.2 Campos Macroscópicos Básicos

O estado macroscópico de um gás poliatômico pode ser descrito através de grandezas denominadas *campos da termodinâmica*. Descreveremos o gás em termos de cinco campos escalares básicos, os quais são: densidade de massa $\rho(\mathbf{x}, t)$, densidade de momento linear $\rho v_i(\mathbf{x}, t)$

e densidade de energia $\rho u(\mathbf{x}, t)$.

Em teoria cinética estes campos são definidos como médias, em relação à função de distribuição $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t)$, das grandezas microscópicas que são invariantes de soma, ou seja

$$\rho = \int m f d\mathbf{c} d\omega, \quad (2.1)$$

$$\rho v_i = \int m c_i f d\mathbf{c} d\omega, \quad (2.2)$$

$$\rho u = \int \left(\frac{1}{2} m c^2 + \frac{1}{2} I \omega^2 \right) f d\mathbf{c} d\omega. \quad (2.3)$$

Consideraremos que o gás não apresenta rotação como um todo, de modo que a densidade de spin, definida por

$$\rho \sigma_i = \int I \omega_i f d\mathbf{c} d\omega \quad (2.4)$$

é nula.

Introduzimos a velocidade peculiar de translação para uma molécula do gás, por

$$C_i(\mathbf{x}, t) = c_i - v_i(\mathbf{x}, t), \quad (2.5)$$

que representa a velocidade da molécula no referencial do gás em repouso.

De forma análoga, a velocidade peculiar de rotação é definida por

$$\Omega_i(\mathbf{x}, t) = \omega_i - s_i(\mathbf{x}, t), \quad (2.6)$$

onde $s_i = \frac{m}{I} \sigma_i$ é a velocidade de spin. Para gases que não apresentam rotação como um todo de modo que $\sigma_i = 0$, e

$$\Omega_i = \omega_i. \quad (2.7)$$

Se substituirmos a equação (2.5) na (2.2) e, tendo em conta a equação (2.1), verificamos que a velocidade peculiar média é nula, ou seja

$$\int m C_i f d\mathbf{c} d\omega = 0. \quad (2.8)$$

Ao substituirmos as velocidades peculiares (2.5) e (2.7) na equação (2.3) e considerando a equação (2.8), obtemos para a densidade de energia

$$\rho u = \rho \varepsilon + \frac{1}{2} \rho v^2, \quad (2.9)$$

onde definimos a densidade de energia interna do gás por

$$\rho \varepsilon = \int \left(\frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) f d\mathbf{c} d\omega. \quad (2.10)$$

Assim, na equação (2.9) o termo $\frac{1}{2}\rho v^2$ representa a densidade de energia cinética do gás como um todo.

O momento de ordem N da função de distribuição, é definido por

$$p_{i_1, i_2, \dots, i_N}(\mathbf{x}, t) = \int m C_{i_1} C_{i_2} \dots C_{i_N} f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega) d\mathbf{c} d\omega \quad (2.11)$$

e representa um tensor simétrico de ordem N com $\frac{1}{2}(N+1)(N+2)$ componentes distintas.

O momento de ordem zero é a densidade de massa ρ enquanto que o primeiro momento é nulo como consequência da equação (2.8). O segundo momento

$$p_{ij} = \int m C_i C_j f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega) d\mathbf{c} d\omega, \quad (2.12)$$

é denominado de tensor pressão e está relacionado ao tensor tensão t_{ij} por $p_{ij} = -t_{ij}$.

2.3 Equações de Balanço para Campos Macroscópicos

As equações de balanço para os campos macroscópicos densidade de massa ρ , densidade de momento linear ρv_i e densidade de energia ρu são obtidas ao igualarmos a função escalar $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$, sucessivamente, aos invariantes de soma: massa m , momento linear $m c_i$ e energia $\frac{1}{2} m c^2 + \frac{1}{2} I \omega^2$ na equação de transporte (1.67). Após realizarmos as integrações, obtemos:

- balanço de densidade de massa: $\varphi = m$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (2.13)$$

- balanço de densidade de momento linear: $\varphi = m c_i$

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_i v_j + p_{ij}) = \rho F_i, \quad (2.14)$$

- balanço de densidade de energia: $\varphi = \frac{1}{2} m c^2 + \frac{1}{2} I \omega^2$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(\varepsilon + \frac{1}{2} v^2 \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\rho \left(\varepsilon + \frac{1}{2} v^2 \right) v_i + q_i + p_{ij} v_j \right] = \rho F_i v_i, \quad (2.15)$$

onde introduzimos o tensor pressão p_{ij} da equação (2.12), e o vetor fluxo de calor q_i definido por

$$q_i = \int \left(\frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) C_i f d\mathbf{c} d\omega. \quad (2.16)$$

Se multiplicarmos escalarmente a equação (2.14) por v_i e subtraímos o resultado da (2.15), obtemos a equação de balanço para a energia específica interna:

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho v_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + p_{ij} \frac{\partial v_j}{\partial x_j} = 0. \quad (2.17)$$

Notemos que as equações de balanço (2.13) a (2.15) não constituem um sistema fechado de equações; para tanto é necessário conhecer as equações constitutivas para o tensor pressão p_{ij} e para o vetor fluxo de calor q_i em termos dos campos básicos. Tais equações dependem do meio a que se referem e são denominadas de equações constitutivas para o meio considerado. A determinação das equações constitutivas torna-se possível desde conheçamos a função de distribuição $f(x, c, \omega, t)$, como podemos verificar das equações (2.12) e (2.16).

2.4 Entropia

Consideremos a função

$$\varphi(x, c, \omega, t) = -k \ln(bf), \quad (2.18)$$

onde k é a constante de Boltzmann e b uma constante arbitrária. Substituindo-a na equação de transporte (1.67), obtemos

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho s v_i + \phi_i) - k \int \left(\frac{\partial f}{\partial t} c_i + \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial c_i} + \frac{\tau_i}{I} \frac{\partial f}{\partial \omega_i} \right) dc d\omega = \sigma, \quad (2.19)$$

onde introduzimos a seguinte notação:

$$\rho s = -k \int f \ln(bf) dc d\omega, \quad (2.20)$$

$$\phi_i = -k \int f \ln(bf) C_i dc d\omega, \quad (2.21)$$

$$\sigma = -\frac{k}{2} \int \ln \left(\frac{f'_1 f''}{f_1 f} \right) f_1 f a^2 (g \cdot k) dk dc_1 d\omega_1 dc d\omega. \quad (2.22)$$

Podemos verificar que o termo da equação (2.19) que contém a integral é nulo. De fato, tomando $\varphi = 1$ nas equações (1.61) e (1.66), obtemos:

$$\int (f'_1 f'' - f_1 f) a^2 (g \cdot k) dk dc_1 d\omega_1 dc d\omega = \int \left(\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial c_i} + \frac{\tau_i}{I} \frac{\partial f}{\partial \omega_i} \right) dc d\omega = 0. \quad (2.23)$$

Desta forma, da equação (2.19) obtemos a seguinte equação de balanço:

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho s v_i + \phi_i) = \sigma. \quad (2.24)$$

Vamos explorar um pouco mais o termo σ definido pela equação (2.22). Se escolhermos $\varphi = 1$ na equação (1.66), temos

$$\begin{aligned} \int f_1^* f^* a^2(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1 dc d\omega &= \int f_1 f a^2(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1 dc d\omega \\ &= \int f_1^* f^* a^2(\mathbf{g}^* \cdot \mathbf{k}^*) d\mathbf{k}^* dc_1^* d\omega_1^* dc^* d\omega^*, \end{aligned} \quad (2.25)$$

sendo que a segunda igualdade segue das equações (1.44) e (1.64).

Na equação (2.25) as grandezas com e sem asterisco se referem à uma colisão binária de moléculas cujas velocidades iniciais foram denotadas por $(c_1^*, \omega_1^*; c^*, \omega^*)$ e velocidades finais por $(c_1, \omega_1; c, \omega)$, com o vetor de colisão $\mathbf{k}^* = -\mathbf{k}$. Se mudarmos os símbolos e denotarmos as velocidade iniciais por $(c_1, \omega_1; c, \omega)$, as velocidades finais por $(c_1', \omega_1'; c', \omega')$ com $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ para o vetor de colisão, segue para a segunda igualdade da equação (2.25):

$$\int f_1' f' a^2(\mathbf{g}' \cdot \mathbf{k}') d\mathbf{k}' dc_1' d\omega_1' dc' d\omega' = \int f_1 f a^2(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1 dc d\omega, \quad (2.26)$$

e com base nas equações (1.44) e (1.64), podemos escrever que

$$\int f_1' f' a^2(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1 dc d\omega = \int f_1 f a^2(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1 dc d\omega. \quad (2.27)$$

A equação anterior tem a forma equivalente

$$\frac{k}{2} \int \left(\frac{f_1' f'}{f_1 f} - 1 \right) f_1 f a^2(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1 dc d\omega = 0, \quad (2.28)$$

de modo que a equação (2.22) pode ser escrita como

$$\sigma = -\frac{k}{2} \int \left[\ln \left(\frac{f_1' f'}{f_1 f} \right) - \left(\frac{f_1' f'}{f_1 f} - 1 \right) \right] f_1 f a^2(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1 dc d\omega. \quad (2.29)$$

Desde que para qualquer $x > 0$, temos

$$\ln x - (x - 1) \leq 0, \quad (2.30)$$

então

$$\sigma = -\frac{k}{2} \int \left[\ln \left(\frac{f_1' f'}{f_1 f} \right) - \left(\frac{f_1' f'}{f_1 f} - 1 \right) \right] f_1 f a^2(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1 dc d\omega \geq 0. \quad (2.31)$$

Segue das equações (2.24) e (2.31) que

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho s u_i + \phi_i) \geq 0, \quad (2.32)$$

que representa a equação de balanço para a densidade de entropia ρs com o termo de produção σ não negativo; o termo ϕ_i é identificado com o fluxo de entropia. Esta equação está em acordo com a segunda lei da termodinâmica a qual estabelece que a produção de entropia é nula (sistema em equilíbrio) ou é positiva (sistema fora do equilíbrio). O fato da produção de entropia ser não negativa é conhecido em teoria cinética como o *teorema H de Boltzmann*. Uma prova do teorema H para gases poliatômicos clássicos com moléculas apresentando estruturas complexas, é encontrada em [42].

2.5 Função de Distribuição para o Estado de Equilíbrio

Em teoria cinética o estado de equilíbrio é definido como o processo que torna nulo o termo da equação de Boltzmann (1.59) devido às colisões, isto é,

$$f_1^{*(0)} f^{*(0)} = f_1^{(0)} f^{(0)}, \quad (2.33)$$

ou

$$\ln f_1^{*(0)} + \ln f^{*(0)} = \ln f_1^{(0)} + \ln f^{(0)}, \quad (2.34)$$

onde o superescrito (0) denota o estado de equilíbrio.

Observamos que a equação (2.34) tem a forma da (1.73), de modo que $\ln f^{(0)}$ é um invariante de soma; assim, a equação (2.34) pode ser escrita como uma combinação linear de termos das equações (1.74) a (1.76), ou seja

$$\ln f^{(0)} = A + B \cdot (mc) + D \left(\frac{1}{2} mc^2 + \frac{1}{2} I \omega^2 \right) \quad (2.35)$$

É conveniente escrevermos os coeficientes indeterminados como

$$A = \ln a - mb u_1^2, \quad B = 2b u_1 \quad \text{e} \quad D = -2b \quad (2.36)$$

sendo a , b e u_1 novos parâmetros a determinar. Portanto, podemos escrever a equação (2.35) como

$$f^{(0)} = a e^{-mb(c-u_1)^2} e^{-Ib\omega^2}. \quad (2.37)$$

Substituindo a função de distribuição do equilíbrio $f^{(0)}$ nas definições dos campos básicos densidade de massa (2.1), densidade de momento linear (2.2), e integrando sobre todas as

velocidades, obtemos: ¹

$$\varrho = \int m f^{(0)} dc d\omega = am \int e^{-mb(c-u_1)^2} dc \int e^{-Ib\omega^2} d\omega = am \left(\frac{\pi}{mb} \right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{Ib} \right)^{3/2}, \quad (2.38)$$

ou seja

$$a = \frac{\varrho}{m} \left(\frac{mb}{\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{Ib}{\pi} \right)^{3/2}, \quad (2.39)$$

e

$$\varrho v_i = \int m c_i f^{(0)} dc d\omega = \int m C_i f^{(0)} dc d\omega + u_{1i} \int m f^{(0)} dc d\omega = \varrho u_{1i}, \quad (2.40)$$

desde que a primeira integral no lado direito da segunda igualdade é nula. Assim,

$$u_{1i} = v_i \quad (2.41)$$

Com as equações (2.5), (2.39) e (2.41) podemos escrever para a função de distribuição (2.37):

$$f^{(0)} = \frac{\varrho}{m} \left(\frac{mb}{\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{Ib}{\pi} \right)^{3/2} e^{-mbC^2} e^{-Ib\Omega^2}. \quad (2.42)$$

Para determinar o parâmetro b substituímos a equação anterior na definição da energia específica interna (2.10) e integramos sobre todas as velocidades c e ω ; então, obtemos:

$$\varrho \varepsilon = \int \left(\frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) dc d\omega = \frac{3}{2} \frac{\varrho}{m} \frac{1}{b}, \quad (2.43)$$

e, portanto

$$b = \frac{3}{2} \frac{1}{m\varepsilon}. \quad (2.44)$$

Como cada molécula do gás possui seis graus de liberdade (três translacionais e três rotacionais) temos, de acordo com o princípio da equipartição da energia, que a energia específica por molécula é dada por

$$\varepsilon = 3 \frac{k}{m} T, \quad (2.45)$$

e segue, das duas últimas equações, que

$$b = \frac{1}{2kT}. \quad (2.46)$$

Assim, a função de distribuição do equilíbrio (2.37) é escrita como

¹ Nestas integrações transformamos as coordenadas cartesianas (C_x, C_y, C_z) em coordenadas esféricas e escrevemos a integral em $dc = dC$, como

$$\int dC = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dC_x dC_y dC_z = \int_0^{\infty} C^2 dC \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi.$$

$$f^{(0)} = \frac{\varrho}{m} \frac{(mI)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \exp \left\{ - \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right\}. \quad (2.47)$$

Com o conhecimento da função de distribuição $f^{(0)}$ podemos determinar as grandezas macroscópicas no estado de equilíbrio; é o que faremos na próxima seção.

2.6 Descrição Macroscópica do Estado de Equilíbrio

Com a função de distribuição do equilíbrio (2.47) podemos obter grandezas que caracterizam o estado de equilíbrio de um gás poliatômico.

O tensor pressão, definido pela equação (2.12), tem a forma

$$p_{ij}^E = \int m C_i C_j f^{(0)} dc d\omega = \frac{1}{3} \delta_{ij} \int m C^2 f^{(0)} dc d\omega, \quad (2.48)$$

e realizando as integrações nas velocidades com a equação (2.47), obtemos

$$p_{ij}^E = \varrho \frac{k}{m} T \delta_{ij} = p \delta_{ij}, \quad (2.49)$$

onde $p = \varrho \frac{k}{m} T$ é a pressão hidrostática do gás.

Para o vetor fluxo de calor, definido pela equação (2.16), temos

$$q_i^E = \int \left(\frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \omega^2 \right) f^{(0)} dc d\omega \quad (2.50)$$

e realizando as integrações, resulta

$$q_i^E = 0. \quad (2.51)$$

Um fluido que obedece às equações (2.49) e (2.51), isto é, um fluido não viscoso e não condutor de calor, é denominado de *fluido de Euler*.

A entropia específica do gás para o estado de equilíbrio é dada, através da equação (2.20), por

$$\varrho s^E = -k \int f^{(0)} \ln (b f^{(0)}) dc d\omega, \quad (2.52)$$

e após realizarmos as integrações nas velocidades, obtemos

$$\varrho s^E = \varrho \frac{k}{m} \left\{ \ln \frac{T^3}{\varrho} + 3 - \ln \left[\frac{(mI^3)^{1/2}}{(2\pi k)^3} b \right] \right\}, \quad (2.53)$$

onde b é uma constante arbitrária.

Para o fluxo de entropia em equilíbrio, da equação (2.21), obtemos

$$\phi_i^E = -k \int C_i f^{(0)} \ln (b f^{(0)}) dc d\omega = 0. \quad (2.54)$$

Dos princípios de conservação de massa e energia decorre que $f_1^{(0)} f^{(0)} = f_1'^{(0)} f'^{(0)}$; assim, da equação (2.31), resulta para a produção de entropia em equilíbrio:

$$\sigma^E = 0. \quad (2.55)$$

2.7 Equações de Balanço para o Estado de Equilíbrio

A equação de Boltzmann (1.59) para o estado de equilíbrio é dada por

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + c_i \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f^{(0)}}{\partial c_i} + \frac{\tau_i}{I} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \omega_i} = 0. \quad (2.56)$$

Substituindo a função de distribuição (2.47) na equação anterior e realizando as derivadas, obtemos

$$\begin{aligned} f^{(0)} \left\{ \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{T} \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} - 3 \right) \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{m}{kT} C_i \frac{\partial v_i}{\partial t} \right. \\ \left. + (C_i + v_i) \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \frac{1}{T} \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} - 3 \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{m}{kT} C_j \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right] - \frac{m}{kT} C_i F_i \right\} = 0, \end{aligned} \quad (2.57)$$

a qual tem a forma polinomial

$$\alpha^{(0)} + \alpha_i^{(1)} C_i + \alpha_{ij}^{(2)} C_i C_j + \alpha_{ijk}^{(3)} C_i \Omega_j \Omega_k + \alpha_{ij}^{(4)} \Omega_i \Omega_j = 0, \quad (2.58)$$

e é válida para todo valor de C_i e Ω_i ; assim, os coeficientes da equação (2.57) são nulos, ou seja

$$\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + v_i \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right) - \frac{3}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) = 0, \quad (2.59)$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{kT}{m} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x_i} - \frac{3}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) = F_i, \quad (2.60)$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_k \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) \delta_{ij} + \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) = 0, \quad (2.61)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x_i} = 0, \quad (2.62)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_i \frac{\partial T}{\partial x_i} = 0. \quad (2.63)$$

Definimos o deviante do tensor gradiente de velocidade como o tensor simétrico e sem traço

$$\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \delta_{ij}. \quad (2.64)$$

Das equações (2.61) a (2.63) segue que

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} = 0, \quad (2.65)$$

e o traço desta equação é dado por

$$\frac{\partial v_k}{\partial x_k} = \nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (2.66)$$

Assim, das equações (2.64) a (2.66), concluímos que

$$\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} = 0. \quad (2.67)$$

Se introduzirmos a derivada material de uma função arbitrária $a(\mathbf{x}, t)$ por

$$\dot{a} = \frac{da}{dt} = \frac{\partial a}{\partial t} + v_i \frac{\partial a}{\partial x_i}, \quad (2.68)$$

e, tendo em conta que $p = \rho \frac{k}{m} T$, podemos escrever as equações (2.59) a (2.62) e (2.66) a (2.67), como

$$\dot{\rho} = 0, \quad (2.69)$$

$$\rho \dot{v}_i = \rho F_i - \frac{\partial p}{\partial x_i}, \quad (2.70)$$

$$\dot{T} = 0, \quad (2.71)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x_i} = 0, \quad (2.72)$$

$$\frac{\partial v_k}{\partial x_k} = 0, \quad (2.73)$$

$$\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} = 0, \quad (2.74)$$

que são as equações de balanço para um fluido em equilíbrio e sem spin. A equação (2.69) representa a conservação de massa para um fluido incompressível, condição que é explicitada pela equação (2.73). A equação (2.70) é a equação de movimento para um fluido de Euler ($p_{ij} = p\delta_{ij}$ e $q_i = 0$) sujeito a uma força específica externa $\mathbf{F}$ e a um gradiente de pressão ∇p . Das equações (2.71) e (2.72) segue que o campo de temperatura T é uniforme e estacionário.

Assim, a equação de Boltzmann (2.56) para um gás poliatômico no estado de equilíbrio nos fornece as equações de balanço para um fluido de Euler, com as condições adicionais dadas pelas equações (2.71) a (2.74).

Capítulo 3

Métodos de Solução da Equação de Boltzmann

3.1 Introdução

Neste capítulo desenvolvemos de maneira sucinta os métodos clássicos empregados no cálculo dos coeficientes de transporte de gases ideais, os quais são: o método de Chapman-Enskog [9] e o método de Grad [11]. Estes métodos diferem, fundamentalmente, pelo número de campos básicos empregados.

Recentemente Reinecke e Kremer [43] mostraram que, no cálculo das sucessivas aproximações para os coeficientes de transporte de gases ideais monoatômicos, estes métodos são equivalentes. Com base neste fato, Bezerra Jr., Reinecke e Kremer propuseram uma forma alternativa para o cálculo dos coeficientes de transporte de gases ideais monoatômicos, denominada método combinado de Chapman-Enskog e Grad [18]. Posteriormente, o método foi empregado para tratar gases ionizados [19]. Também abordaremos este método, com ênfase aos gases ideais poliatômicos.

No desenvolvimento deste capítulo, consideraremos o gás poliatômico constituído de moléculas modeladas como esferas rígidas, perfeitamente elásticas e rugosas, que é o modelo de Bryan desenvolvido no capítulo 1.

3.2 O Método de Chapman-Enskog

A idéia básica deste método consiste em escrever a função de distribuição para o gás, na forma

$$f(x, c, \omega, t) = f^{(0)} \left(1 + \phi^{(1)} + \phi^{(2)} + \dots \right), \quad (3.1)$$

onde $f^{(0)}(x, c, \omega, t)$ é a função de distribuição local de equilíbrio, dada pela equação (2.47)

$$f^{(0)} = \frac{\rho}{m} \frac{(mI)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \exp \left\{ - \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right\}, \quad (3.2)$$

e nos fornece os valores locais de densidade, velocidade e temperatura; as funções $\phi^{(i)}(x, c, \omega, t)$ são aproximações sucessivas para a função de distribuição.

Neste capítulo nos restringiremos à segunda aproximação para a função de distribuição, $\phi^{(1)} = \phi$, de modo que a equação (3.1) é escrita como

$$f(x, c, \omega, t) = f^{(0)}(x, c, \omega, t) [1 + \phi(x, c, \omega, t)] . \quad (3.3)$$

A solução da equação de Boltzmann para esta aproximação foi obtida, independentemente, por Chapman [7] e Enskog [8]. As equações constitutivas que dela decorrem conduzem às leis de Navier-Stokes para o tensor pressão e de Fourier para o vetor fluxo de calor, como veremos adiante.

Consideremos um gás poliatômico clássico cuja descrição é baseada na teoria termodinâmica de cinco campos escalares. Esta teoria tem como objetivo determinar os seguintes campos: densidade de massa $\rho(x, t)$, velocidade $v_i(x, t)$ e temperatura $T(x, t)$ os quais são definidos, através das equações (2.1), (2.2) e (2.10), por

$$\rho = \int m f dc d\omega , \quad (3.4)$$

$$\rho v_i = \int m c_i f dc d\omega , \quad (3.5)$$

$$\rho \varepsilon = \int \left(\frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) f dc d\omega . \quad (3.6)$$

Para um gás poliatômico ideal constituído por moléculas esféricas com energia interna de rotação (seis graus de liberdade), a energia específica interna e a temperatura estão relacionadas através da equação (2.45), $\varepsilon = 3 \frac{k}{m} T$.

As equações de balanço para estes campos são dadas pelas equações (2.13), (2.14) e (2.17):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0 , \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_i v_j + p_{ij}) = \rho F_i , \quad (3.8)$$

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho v_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + p_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = 0 , \quad (3.9)$$

as quais representam, respectivamente, os balanços de massa, densidade de momento linear e energia específica interna.

As equações (3.7) a (3.9) não constituem um sistema de equações para os campos ρ , v_i e T desde que temos dois termos adicionais por ora desconhecidos: o tensor pressão p_{ij} e o fluxo

de calor q_i . Assim, devemos determinar equações que relacionam o tensor pressão e o fluxo de calor com os campos de densidade, velocidade e temperatura. Estas relações dependem do meio a que se referem e em termodinâmica são conhecidas como equações constitutivas.

Em teoria cinética a determinação do tensor pressão e do vetor fluxo de calor depende do conhecimento da função de distribuição, de acordo com as definições (2.12) e (2.16), ou seja

$$p_{ij} = \int m C_i C_j f dc d\omega, \quad (3.10)$$

$$q_i = \int \left(\frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) C_i f dc d\omega. \quad (3.11)$$

Assim, em seguida, trataremos da determinação do desvio ϕ para a função de distribuição dada pela equação (3.3), através do método de Chapman-Enskog.

A partir das definições dos campos básicos (3.4) a (3.6) e da equação (3.3), obtemos

$$\rho = \int m f dc d\omega = \int m f^{(0)} dc d\omega \quad (3.12)$$

$$\rho v_i = \int m c_i f dc d\omega = \int m c_i f^{(0)} dc d\omega, \quad (3.13)$$

$$T = \frac{m}{3k\rho} \int \left(\frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) f dc d\omega = \frac{m}{3k\rho} \int \left(\frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) f^{(0)} dc d\omega. \quad (3.14)$$

Das equações (3.3) e (3.12) a (3.14) concluímos que

$$\int \psi f^{(0)} \phi dc d\omega = 0, \quad (3.15)$$

onde ψ representa um dos invariantes de soma: m , $m c_i$ (ou $m C_i$) e $\frac{1}{2} m c^2 + \frac{1}{2} I \omega^2$ (ou $\frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \Omega^2$).

Por outro lado, se inserirmos a função de distribuição (3.3) nas definições (3.10) e (3.11), obtemos:

$$p_{ij} = \int m C_i C_j f dc d\omega = p \delta_{ij} + \int m C_i C_j f^{(0)} \phi dc d\omega, \quad (3.16)$$

$$q_i = \int \left(\frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) C_i f dc d\omega = \int \left(\frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) C_i f^{(0)} \phi dc d\omega. \quad (3.17)$$

As duas equações anteriores indicam que podemos determinar o tensor pressão e o vetor fluxo de calor se conhecermos o desvio ϕ da função de distribuição de equilíbrio.

No método de Chapman-Enskog, a função de distribuição para um estado fora do equilíbrio é determinada a partir da equação de Boltzmann. Para o modelo de moléculas como esferas

rígidas, elásticas e rugosas a equação de íntegro-diferencial de Boltzmann é dada pela equação (1.59)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial c_i} = \int (f_1^* f^* - f_1 f) a^2 (g \cdot k) dk dc_1 d\omega_1, \quad (3.18)$$

onde não consideramos torques externos sobre as moléculas ($\tau_i = 0$).

Se substituirmos a equação (3.3) na equação anterior, obtemos a equação integral

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + c_i \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f^{(0)}}{\partial c_i} = \int f_1^{(0)} f^{(0)} (\phi_1^* + \phi^* - \phi_1 - \phi) a^2 (g \cdot k) dk dc_1 d\omega_1, \quad (3.19)$$

sendo que: no lado esquerdo desta equação mantivemos apenas as derivadas da função $f^{(0)}$, pois são elas que causam o desvio ϕ na função de distribuição $f^{(0)}$; no lado direito, somente os termos lineares em ϕ foram considerados, pois estamos interessados numa teoria linearizada. Além disso, utilizamos a relação $f_1^{*(0)} f^{*(0)} = f_1^{(0)} f^{(0)}$, que decorre da conservação da massa, momento linear e energia numa colisão binária [veja equação (2.35)].

A equação (3.19) pode ser escrita na forma compacta

$$D f^{(0)} = \mathcal{I}^* [\phi], \quad (3.20)$$

onde D e $\mathcal{I}$ são operadores definidos por

$$D \equiv \frac{\partial}{\partial t} + c_i \frac{\partial}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial}{\partial c_i} \quad (3.21)$$

e,

$$\mathcal{I}^* [\phi] \equiv \int f_1^{(0)} f^{(0)} (\phi_1^* + \phi^* - \phi_1 - \phi) a^2 (g \cdot k) dk dc_1 d\omega_1. \quad (3.22)$$

Ao multiplicarmos a equação (3.20) por uma função arbitrária $\varphi(x, c, \omega, t)$ e integrarmos nas velocidades c e ω , obtemos

$$\int \varphi (D f^{(0)}) dc d\omega = \int \varphi \mathcal{I}^* [\phi] dc d\omega. \quad (3.23)$$

O lado direito da última equação pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \int \varphi \mathcal{I}^* [\phi] dc d\omega &= \int \varphi f_1^{(0)} f^{(0)} (\phi_1^* + \phi^* - \phi_1 - \phi) a^2 (g \cdot k) dk dc_1 d\omega_1 dc d\omega = \\ &= \int \phi f_1^{(0)} f^{(0)} (\varphi_1' + \varphi' - \varphi_1 - \varphi) a^2 (g \cdot k) dk dc_1 d\omega_1 dc d\omega = \int \phi \mathcal{I} [\varphi] dc d\omega. \end{aligned} \quad (3.24)$$

sendo

$$\mathcal{I} [\phi] = \int f_1^{(0)} f^{(0)} (\phi_1' + \phi' - \phi_1 - \phi) a^2 (g \cdot k) dk dc_1 d\omega_1. \quad (3.25)$$

A terceira igualdade da (3.24) é obtida através de argumentos semelhantes aos empregados na dedução do lado direito da equação (1.67).

Se identificarmos a função arbitrária $\varphi(x, c, \omega, t)$ com os invariantes de soma $\psi = m, mc_i$ e $\frac{1}{2}mc^2 + \frac{1}{2}I\omega^2$ podemos escrever a equação (3.23), através da (3.24), como

$$\int \psi (Df^{(0)}) dc d\omega = 0, \quad (3.26)$$

que é uma condição necessária para que o desvio ϕ seja solução da equação integral (3.20).

Aplicando o operador (3.21) à função de distribuição (3.2), obtemos

$$\begin{aligned} Df^{(0)} = f^{(0)} & \left\{ \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{T} \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} - 3 \right) \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{m}{kT} C_i \frac{\partial v_i}{\partial t} \right. \\ & \left. + (C_i + v_i) \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \frac{1}{T} \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} - 3 \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{m}{kT} C_j \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right] - \frac{m}{kT} C_i F_i \right\}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

A substituição da equação (3.27) na (3.26) e posterior integração nas velocidades quando ψ é identificado aos invariantes de soma m, mc_i e $\frac{1}{2}mC^2 + \frac{1}{2}I\Omega^2$, resulta nas seguintes equações:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (3.28)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial p}{\partial x_i} = \rho F_i, \quad (3.29)$$

$$3\rho \frac{k}{m} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + p \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0. \quad (3.30)$$

Se compararmos as equações (3.7) a (3.9) com (3.28) a (3.30) verificamos que estas últimas são casos particulares das primeiras. De fato, as equações (3.28) a (3.30) representam equações de balanço para um fluido de Euler (fluido não viscoso e não condutor de calor), com $p_{ij} = p\delta_{ij}$ e $q_i = 0$.

Se utilizarmos as equações (3.28) a (3.30) para eliminar as derivadas temporais de (3.27), obtemos

$$\begin{aligned} Df^{(0)} = f^{(0)} & \left\{ \frac{m}{kT} C_i C_j \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} + \frac{1}{3} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right. \\ & \left. + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) + \left(\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \right] C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right\}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Com base em (3.22) e (3.31) podemos escrever para a equação (3.20):

$$f^{(0)} \left\{ \frac{m}{kT} C_i C_j \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} + \frac{1}{3} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) + \left(\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \right] C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right\} =$$

$$= \int f_1^{(0)} f^{(0)} (\phi_1^* + \phi^* - \phi_1 - \phi) a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1, \quad (3.32)$$

que é uma equação integral não homogênea para o desvio ϕ . A solução geral para esta equação é dada por

$$\phi = \phi_h + \phi_p \quad (3.33)$$

onde ϕ_h é a solução da equação homogênea

$$\int f_1^{(0)} f^{(0)} (\phi_1^* + \phi^* - \phi_1 - \phi) a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1 = 0, \quad (3.34)$$

e ϕ_p é uma solução particular da equação integral (3.32).

Da equação (3.34) verificamos que a solução ϕ_h é tal que

$$\phi_{h1}^* + \phi_h^* = \phi_{h1} + \phi_h \quad (3.35)$$

ou seja, ϕ_h é um invariante de soma; assim, podemos escrever que

$$\phi_h = \alpha^{(1)} + \alpha_i^{(2)} C_i + \alpha_3 \left(C^2 + \frac{I}{m} \Omega^2 \right), \quad (3.36)$$

onde os coeficientes escalares α^i não dependem das velocidades.

Da análise do lado esquerdo da equação (3.32) concluímos que uma solução particular para essa equação é dada por

$$\begin{aligned} \phi_p = a_1 \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} + a_2 \left(\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} + b_1 C_i C_j \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} \\ + b_2 \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial v_r}{\partial x_r}, \end{aligned} \quad (3.37)$$

onde $a_1 = a_1(\rho, T)$, $a_2 = a_2(\rho, T)$, $b_1 = b_1(\rho, T)$ e $b_2 = b_2(\rho, T)$ são coeficientes escalares. Assim, a solução geral da equação (3.32) é escrita como

$$\begin{aligned} \phi = \phi_h + \phi_p = a_1 \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} + a_2 \left(\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} + b_1 C_i C_j \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} \\ + b_2 \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} + \alpha^{(1)} + \alpha_i^{(2)} C_i + \alpha_3 \left(C^2 + \frac{I}{m} \Omega^2 \right), \end{aligned} \quad (3.38)$$

Da condição dada pela equação (3.15) verificamos que os coeficientes $\alpha^{(1)}$, $\alpha_i^{(2)}$ e α_3 são todos nulos; assim, a solução geral para a equação integral (3.32) é escrita como

$$\phi = a_1 \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} + a_2 \left(\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} + b_1 C_i C_j \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}$$

$$+b_2 \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial v_r}{\partial x_r}, \quad (3.39)$$

Com o objetivo de determinar os coeficientes escalares, vamos multiplicar a equação (3.32) pela função arbitrária $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t)$ e integrá-la nas velocidades, ou seja

$$\int \varphi f^{(0)} \left\{ \frac{m}{kT} C_i C_j \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} + \frac{1}{3} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) + \left(\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \right] C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right\} d\mathbf{c} d\omega = \int \varphi \mathcal{I}[\phi] d\mathbf{c} d\omega = \int \phi \mathcal{I}[\varphi] d\mathbf{c} d\omega, \quad (3.40)$$

onde a equação (3.24) foi utilizada.

Se escolhermos a função $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t)$, sucessivamente, como

$$\varphi = \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) C_k, \quad (3.41)$$

$$\varphi = \left(\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) C_k, \quad (3.42)$$

e realizarmos as integrações da equação (3.40) obtemos, respectivamente ¹,

$$\frac{5}{2} \frac{p}{m} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_k} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{a\rho}{m} \right)^2 \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} \frac{1}{(\kappa+1)^2} [5a_2\kappa - a_1(17\kappa+4)] \frac{\partial T}{\partial x_k}, \quad (3.43)$$

e

$$\frac{5}{2} \frac{p}{m} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_k} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{a\rho}{m} \right)^2 \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} \frac{1}{(\kappa+1)^2} [5a_1\kappa - 3a_2(2\kappa^2+2\kappa+1)] \frac{\partial T}{\partial x_k}. \quad (3.44)$$

Ao resolvermos este sistema de equações para a_1 e a_2 , obtemos

$$a_1 = -\frac{45}{8} \frac{m}{a^2 \rho T} \left(\frac{m}{\pi kT} \right)^{1/2} \frac{(\kappa+1)^3 (2\kappa+1)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)} \quad (3.45)$$

e

$$a_2 = -\frac{3}{2} \frac{m}{a^2 \rho T} \left(\frac{m}{\pi kT} \right)^{1/2} \frac{(\kappa+1)^2 (19\kappa+3)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)} \quad (3.46)$$

Para a determinação dos coeficientes b_1 e b_2 da equação (3.39), consideremos na equação (3.40) a função $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t)$, sucessivamente, como

$$\varphi = C_{<r} C_{>s} \quad (3.47)$$

e

$$\varphi = \frac{mC^2}{2kT} - \frac{3}{2}. \quad (3.48)$$

¹ As integrações dos termos de colisão da equação integral são extensas; um exemplo ilustrativo é desenvolvido no Apêndice C.

Inserindo as equações (3.47) e (3.48) na equação (3.40) e realizando as integrações nas velocidades, obtemos

$$2 \frac{\rho}{m} \frac{kT}{m} \frac{\partial v_{<r}}{\partial x_{>}} = -\frac{16\sqrt{\pi}}{15} b_1 \left(\frac{a\rho}{m}\right)^2 \left(\frac{kT}{m}\right)^{5/2} \frac{13\kappa + 6}{(\kappa + 1)^2} \frac{\partial v_{<r}}{\partial x_{>}} \quad (3.49)$$

e

$$\frac{1}{2} \frac{\rho}{m} \frac{\partial v_r}{\partial x_r} = -16\pi b_2 \left(\frac{a\rho}{m}\right)^2 \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} \frac{\kappa}{(\kappa + 1)^2}, \quad (3.50)$$

ou seja,

$$b_1 = -\frac{15}{8\rho} \left(\frac{m}{a}\right)^2 \left(\frac{m}{\pi k^3 T^3}\right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2}{13\kappa + 6} \quad (3.51)$$

e

$$b_2 = -\frac{1}{32} \frac{m}{\rho a^2} \left(\frac{m}{\pi k T}\right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2}{\kappa}. \quad (3.52)$$

Tendo determinado a_1 e a_2 podemos obter a equação constitutiva para o fluxo de calor q_i . Vamos considerar o vetor fluxo de calor (3.11) na forma

$$q_i = q_i^T + q_i^R = \int \left(\frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) C_i f^{(0)} \phi dc d\omega, \quad (3.53)$$

onde o fluxo de calor translacional, relacionado ao transporte de energia cinética translacional, é definido por

$$q_i^T = \int \frac{1}{2} m C^2 C_i f^{(0)} \phi dc d\omega, \quad (3.54)$$

e o fluxo de calor rotacional, relacionado ao transporte de energia cinética rotacional, é definido por

$$q_i^R = \int \frac{1}{2} I \Omega^2 C_i f^{(0)} \phi dc d\omega. \quad (3.55)$$

Se inserirmos as equações (3.2) e (3.39) na (3.54) e realizarmos as integrações nas velocidades, obtemos para o fluxo de calor translacional

$$q_i^T = \frac{5a_1}{2} \rho \left(\frac{kT}{m}\right)^2 \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (3.56)$$

que é a lei de Fourier ($q_i^T = -\lambda^T \frac{\partial T}{\partial x_i}$); com a equação (3.45) podemos escrever para o coeficiente de condutividade térmica translacional:

$$\lambda^T = \frac{225}{16a^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^3 (2\kappa + 1)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)}. \quad (3.57)$$

Procedendo de forma análoga com a equação (3.55), obtemos para o fluxo de calor rotacional

$$q_i^R = \frac{3a_2}{2} \rho \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (3.58)$$

com o coeficiente de condutividade térmica rotacional dado, através da equação (3.46), por

$$\lambda^R = \frac{9}{4a^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2 (19\kappa + 3)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)}. \quad (3.59)$$

Assim, das equações (3.57) e (3.59), temos para o coeficiente de condutividade térmica do gás

$$\lambda = \lambda^R + \lambda^T = \frac{9}{16a^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2 (50\kappa^2 + 151\kappa + 37)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)}. \quad (3.60)$$

Para obtermos o tensor pressão procedemos de maneira semelhante: substituímos as equações (3.2) e (3.39) na definição (3.16) e, após realizarmos as integrações nas velocidades, resulta a lei de Navier-Stokes:

$$p_{ij} = p\delta_{ij} - 2\eta \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} - \eta_v \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \delta_{ij}. \quad (3.61)$$

Com as equações (3.51) e (3.52), temos para os coeficientes da equação (3.61):

- coeficiente de viscosidade cisalhante

$$\eta = \rho \left(\frac{kT}{m} \right)^2 b_1 = \frac{15}{8a^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2}{(13\kappa + 6)} \quad (3.62)$$

- coeficiente de viscosidade volumétrica

$$\eta_v = -\rho \frac{kT}{m} b_2 = \frac{1}{32a^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2}{\kappa}. \quad (3.63)$$

Com as equações (3.45), (3.46), (3.51) e (3.52) podemos escrever o desvio ϕ da equação (3.39) como

$$\begin{aligned} \phi = & -\frac{2}{5} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left[\frac{\lambda^T}{\rho} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) + \frac{5}{3} \frac{\lambda^R}{\rho} \left(\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \right] C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \\ & - \frac{\eta}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 C_i C_j \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} - \frac{\eta_v}{\rho} \frac{m}{kT} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \end{aligned} \quad (3.64)$$

com os coeficientes λ^T , λ^R , η e η_v dados, respectivamente, pelas equações (3.57) a (3.59), (3.62) e (3.63).

Os resultados descritos pelas equações (3.60) para o coeficiente de condutividade térmica λ e (3.62) para o coeficiente de viscosidade cisalhante η , foram obtidos primeiramente por

Pidduck [39]. As expressões para os coeficientes de transporte λ , η e η_v estão reproduzidas em Chapman-Cowling [9].

No capítulo 5, empregaremos a terceira aproximação para a função de distribuição $\{\phi^{(2)}\}$ na equação (3.1)] na descrição de um gás poliatômico. Obteremos então, equações constitutivas que envolvem derivadas de segunda ordem da densidade, velocidade e temperatura. Tais equações são conhecidas na literatura como *equações de Burnett* [10].

3.3 O Método dos Momentos de Grad

Neste método ², o estado macroscópico de um gás poliatômico é descrito através de dezesseis campos escalares: densidade de massa $\rho(\mathbf{x}, t)$, densidade de momento linear $\rho v_i(\mathbf{x}, t)$, tensor pressão $p_{ij}(\mathbf{x}, t)$, temperatura $T(\mathbf{x}, t)$, fluxo de calor translacional $q_i^T(\mathbf{x}, t)$, fluxo de calor rotacional $q_i^R(\mathbf{x}, t)$, os quais são definidos por

$$\rho = \int m f d\mathbf{c} d\omega, \quad (3.65)$$

$$\rho v_i = \int m c_i f d\mathbf{c} d\omega, \quad (3.66)$$

$$p_{ij} = \int m C_i C_j f d\mathbf{c} d\omega, \quad (3.67)$$

$$T = \frac{m}{3k_B} \int \left(\frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) f d\mathbf{c} d\omega, \quad (3.68)$$

$$q_i^T = \int \frac{1}{2} m C^2 C_i f d\mathbf{c} d\omega, \quad (3.69)$$

$$q_i^R = \int \frac{1}{2} I \Omega^2 C_i f d\mathbf{c} d\omega. \quad (3.70)$$

As equações de balanço para os dezesseis campos escalares são obtidas através das integrações da equação de transporte (1.67) ao escolhermos a função arbitrária $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t)$ como:

- $\varphi = m$ (Balanço de Massa)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (3.71)$$

²O desenvolvimento apresentado nesta seção é baseado em [31, 44].

- $\varphi = mc_i$ (Balanço de Momento Linear)

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_i v_j + p_{ij}) = \rho F_i, \quad (3.72)$$

- $\varphi = mC_i C_j$ (Balanço para o Tensor Pressão)

$$\frac{\partial p_{ij}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (p_{ijk} + p_{ij} v_k) + p_{ki} \frac{\partial v_j}{\partial x_k} + p_{kj} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} = P_{ij}, \quad (3.73)$$

- $\varphi = \frac{1}{2} m C^2 C_i$ (Balanço do Fluxo de Calor Translacional)

$$\frac{\partial q_i^T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (q_{ij} + q_i^T v_j) + p_{ijk} \frac{\partial v_j}{\partial x_k} + q_j^T \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{p_{ki}}{\rho} \frac{\partial p_{kj}}{\partial x_j} - \frac{p_{rr}}{2\rho} \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_j} = Q_i, \quad (3.74)$$

- $\varphi = \frac{1}{2} m c^2 + \frac{1}{2} I \omega^2$ (Balanço de Energia)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(3 \frac{k}{m} \rho T + \frac{1}{2} \rho v^2 \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[q_i^T + q_i^R + p_{ij} v_j + \left(3 \frac{k}{m} \rho T + \frac{1}{2} \rho v^2 \right) v_i \right] = \rho F_i v_i, \quad (3.75)$$

- $\varphi = \frac{1}{2} I \Omega^2 C_i$ (Balanço do Fluxo de Calor Rotacional)

$$\frac{\partial q_i^R}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (h_{ij} + q_i^R v_j) + q_i^R \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \left(3 \frac{k}{m} \rho T - \frac{1}{2} p_{rr} \right) \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_j} = H_i. \quad (3.76)$$

As equações (3.71) a (3.76) não podem ser consideradas como constituindo um sistema de equações para os campos básico ρ , ρv_i , T , p_{ij} , q_i^T e q_i^R pois contém termos constitutivos que definimos através de:

$$p_{ijk} = \int m C_i C_j C_k f \, dc \, d\omega, \quad (3.77)$$

$$P_{ij} = \int m (C_i^j C_j^i - C_i C_j) \, d\Gamma, \quad (3.78)$$

$$q_{ij} = \int \frac{1}{2} m C^2 C_i C_j f \, dc \, d\omega, \quad (3.79)$$

$$Q_i = \int \frac{1}{2} m (C'^2 C_i' - C^2 C_i) \, d\Gamma, \quad (3.80)$$

$$h_{ij} = \int \frac{1}{2} I \Omega^2 C_i C_j f \, dc \, d\omega, \quad (3.81)$$

$$H_i = \int \frac{1}{2} (\Omega'^2 C_i' - \Omega^2 C_i) \, d\Gamma, \quad (3.82)$$

onde

$$d\Gamma = f f_1 a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1 dc d\omega. \quad (3.83)$$

As equações para p_{ijk} , q_{ij} e h_{ij} são denominadas de momentos da função de distribuição enquanto que P_{ij} , Q_i e H_i são termos de produção devido às colisões. Assim, para obtermos um sistema fechado de equações de campo devemos determinar a função de distribuição $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t)$ em termos dos campos básicos.

Com este objetivo, Kremer [44] utilizou o método dos multiplicadores de Lagrange para a maximização da entropia (utilizamos este método no capítulo 4), e obteve a seguinte função de distribuição de Grad para o gás poliatômico com moléculas modeladas como esferas rugosas:

$$f = \frac{\rho}{m} \frac{(mI)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \exp \left\{ - \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right\} \left\{ 1 + \frac{1}{2\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left[C_i C_j p_{<ij>} + \left(C^2 - \frac{I\Omega^2}{m} \right) \Pi \right. \right. \\ \left. \left. + 2 \left(\frac{mC^2}{5kT} - 1 \right) C_i q_i^T + 2 \left(\frac{I\Omega^2}{3kT} - 1 \right) C_i q_i^R \right] \right\}. \quad (3.84)$$

Nesta equação introduzimos o deviante do tensor pressão

$$p_{<ij>} = p_{ij} - \frac{1}{3} p_{rr} \delta_{ij}, \quad (3.85)$$

e a pressão dinâmica Π para o gás, definida como a parte fora do equilíbrio do traço do tensor pressão, ou seja

$$\Pi = \frac{1}{3} (p_{rr} - p_{rr}^E) = \frac{1}{3} p_{rr} - \rho \frac{k}{m} T. \quad (3.86)$$

A pressão dinâmica também pode ser escrita em termos da função de distribuição f se considerarmos a equação (2.45) para a energia específica por molécula do gás e a equação (3.67) para a definição do tensor pressão; obtemos, então

$$\Pi = \frac{1}{3} \int \left(\frac{1}{2} m C^2 - \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) f dc d\omega. \quad (3.87)$$

Inserindo a função de distribuição (3.84) nas definições dos momentos da função de distribuição (3.77), (3.79), (3.81) e realizando as integrações nas velocidades, resultam:

$$p_{ijk} = \frac{2}{5} (\delta_{ij} q_k^T + \delta_{ik} q_j^T + \delta_{jk} q_i^T), \quad (3.88)$$

$$q_{ij} = \left[\frac{5}{2} \rho \left(\frac{kT}{m} \right)^2 + 5 \Pi \frac{kT}{m} \right] \delta_{ij} + \frac{7}{2} \frac{kT}{m} p_{<ij>}, \quad (3.89)$$

$$h_{ij} = \frac{3}{2} \rho \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \delta_{ij} + \frac{3}{2} \frac{kT}{m} p_{<ij>}. \quad (3.90)$$

Realizando as integrações para os termos de produção ³ (3.78), (3.80) e (3.82), obtemos:

$$P_{ij} = \frac{\rho a^2}{m} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{(\kappa + 1)^2} \left[-\frac{32\kappa}{3} \Pi \delta_{ij} - \frac{8}{15} (13\kappa + 6) p_{<ij>} \right], \quad (3.91)$$

$$Q_i = \frac{\rho a^2}{m} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{(\kappa + 1)^2} \left[-\frac{8}{15} (17\kappa + 4) q_i^T + \frac{40\kappa}{9} q_i^R \right], \quad (3.92)$$

$$H_i = \frac{\rho a^2}{m} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{(\kappa + 1)^2} \left[\frac{8\kappa}{3} q_i^T - \frac{8}{3} (2\kappa^2 + 2\kappa + 1) q_i^R \right], \quad (3.93)$$

Assim, os termos constitutivos estão determinados em termos dos campos básicos, através das equações (3.88) a (3.93).

Se inserirmos (3.88) a (3.93) nas equações de balanço (3.71) a (3.76), obtemos o seguinte sistema de equações de campo para os dezessete campos escalares básicos:

$$\dot{\rho} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (3.94)$$

$$\rho \dot{v}_i + \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_j} = \rho F_i, \quad (3.95)$$

$$\left(\frac{k}{m} \rho T + \Pi \right) + \frac{5}{3} \left(\rho \frac{k}{m} T + \Pi \right) \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \frac{2}{3} \frac{\partial q_i^T}{\partial x_i} + \frac{2}{3} p_{<ij>} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = -\frac{32}{3} \frac{\rho a^2}{m} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \frac{\kappa}{(\kappa + 1)^2} \Pi, \quad (3.96)$$

$$\begin{aligned} \dot{p}_{<ij>} + \frac{5}{3} p_{<ij>} \frac{\partial v_k}{\partial x_k} + \frac{4}{5} \frac{\partial q_{<i}^T}{\partial x_j} + 2 p_{<k<ij>} \frac{\partial v_{<j>}}{\partial x_k} + p_{<ki>} \frac{\partial v_{ij}}{\partial x_k} + p_{<kj>} \frac{\partial v_{ij}}{\partial x_k} \\ + 2 \left(\frac{k}{m} \rho T + \Pi \right) \frac{\partial v_{<i>}}{\partial x_j} = -\frac{8}{15} \frac{\rho a^2}{m} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \frac{(13\kappa + 6)}{(\kappa + 1)^2} p_{<ij>}, \end{aligned} \quad (3.97)$$

$$\begin{aligned} q_i^T + \frac{7}{5} q_i^T \frac{\partial v_j}{\partial x_j} + \frac{7}{5} q_j^T \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{2}{5} q_j^T \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{5}{2} \left(\frac{kT}{m} + \frac{\Pi}{\rho} \right) \frac{\partial \Pi}{\partial x_i} + \frac{5}{2} \frac{kT}{m} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right) \Pi \\ + \frac{5}{2} \left(\frac{k}{m} \right)^2 \rho T \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{p_{<ik>}}{\rho} \frac{\partial p_{<kj>}}{\partial x_j} + \left(\frac{kT}{m} - \frac{5\Pi}{2\rho} \right) \frac{\partial p_{<ij>}}{\partial x_j} - \frac{p_{<ij>}}{\rho} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial x_j} + \frac{k}{m} \frac{\partial (\rho T)}{\partial x_j} \right) \end{aligned}$$

³No apêndice C apresentamos um exemplo para este tipo de integração.

$$+\frac{7}{2}\frac{k}{m}p_{<ij>}\frac{\partial T}{\partial x_j}=\frac{\varrho a^2}{m}\left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{1/2}\frac{1}{(\kappa+1)^2}\left[-\frac{8}{15}(17\kappa+4)q_i^T+\frac{40\kappa}{9}q_i^R\right], \quad (3.98)$$

$$3\frac{k}{m}\varrho\dot{T}+\frac{\partial q_i^R}{\partial x_i}+\frac{\partial q_i^T}{\partial x_i}+\left(\frac{k}{m}\varrho T+\Pi\right)\frac{\partial v_i}{\partial x_i}+p_{<ij>}\frac{\partial v_i}{\partial x_j}=0, \quad (3.99)$$

$$q_i^R+q_i^R\frac{\partial v_k}{\partial x_k}+q_j^R\frac{\partial v_i}{\partial x_j}+\frac{3}{2}\frac{\Pi}{\varrho}\left(\frac{\partial \Pi}{\partial x_i}+\frac{\partial p_{<ij>}}{\partial x_j}+\frac{k}{m}T\frac{\partial \varrho}{\partial x_i}+\frac{k}{m}\varrho\frac{\partial T}{\partial x_i}\right)+\frac{3}{2}\frac{k}{m}\left(\frac{k}{m}\varrho T\delta_{ij}+p_{<ij>}\right)\frac{\partial T}{\partial x_j}$$

$$-\frac{3}{2}\frac{k}{m}T\frac{\partial \Pi}{\partial x_i}=\frac{\varrho a^2}{m}\left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{1/2}\frac{1}{(\kappa+1)^2}\left[\frac{8\kappa}{3}q_i^T-\frac{8}{3}(2\kappa^2+2\kappa+1)q_i^R\right]. \quad (3.100)$$

As equações (3.96) e (3.97) representam, respectivamente, o traço e a parte sem traço da equação (3.73). Além disso, os pontos superescritos representam derivadas materiais definidas pela equação (2.68).

Para obtermos as equações constitutivas para os campos pressão dinâmica Π , deviante do tensor pressão $p_{<ij>}$, fluxo de calor translacional q_i^T e fluxo de calor rotacional q_i^R utilizaremos o método de iteração de Maxwell [28], o qual descreveremos em seguida.

Inicialmente eliminamos $\dot{T}$ da equação (3.96) através da equação (3.99); então, obtemos

$$\ddot{\Pi}+\left(\frac{1}{3}\frac{k}{m}\varrho T+\frac{4}{3}\Pi\right)\frac{\partial v_i}{\partial x_i}+\frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial x_i}(q_i^T-q_i^R)+\frac{p_{<ij>}}{3}\frac{\partial v_i}{\partial x_j}=-\frac{32}{3}\frac{\varrho a^2}{m}\left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{1/2}\frac{\kappa}{(\kappa+1)^2}\Pi. \quad (3.101)$$

Em seguida, inserimos os valores de equilíbrio

$$\Pi^{(0)}=0, \quad (3.102)$$

$$p_{<ij>}^{(0)}=0, \quad (3.103)$$

$$q_i^{T(0)}=0, \quad (3.104)$$

$$q_i^{R(0)}=0, \quad (3.105)$$

no lado esquerdo das equações (3.97), (3.98), (3.100) e (3.101); se negligenciarmos os termos não lineares obtemos para o lado direito destas equações os valores para a primeira iteração :

$$2\frac{k}{m}\varrho T\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_j}=-\frac{8}{15}\frac{\varrho a^2}{m}\left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{1/2}\frac{(13\kappa+6)}{(\kappa+1)^2}p_{<ij>}^{(1)}, \quad (3.106)$$

$$\frac{5}{2} \left(\frac{k}{m} \right)^2 \rho T \frac{\partial T}{\partial x_i} = - \frac{\rho a^2}{m} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{(\kappa + 1)^2} \left[\frac{8}{15} (17\kappa + 4) q_i^{T(1)} - \frac{40\kappa}{9} q_i^{R(1)} \right], \quad (3.107)$$

$$\frac{3}{2} \left(\frac{k}{m} \right)^2 \rho T \frac{\partial T}{\partial x_i} = \frac{\rho a^2}{m} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{(\kappa + 1)^2} \left[\frac{8\kappa}{3} q_i^{T(1)} - \frac{8}{3} (2\kappa^2 + 2\kappa + 1) q_i^{R(1)} \right], \quad (3.108)$$

$$\frac{1}{3} \frac{k}{m} \rho T \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = - \frac{32}{3} \frac{\rho a^2}{m} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \frac{\kappa}{(\kappa + 1)^2} \Pi^{(1)}. \quad (3.109)$$

As equações (3.106) e (3.109) podem ser escritas como

$$p_{<ij>}^{(1)} = -2\eta \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}, \quad \Pi^{(1)} = -\eta_v \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \quad (3.110)$$

que são relações de Navier-Stokes com os coeficientes de transporte dados por:

- coeficiente de viscosidade cisalhante

$$\eta = \frac{15}{8a^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2}{13\kappa + 6}, \quad (3.111)$$

- coeficiente de viscosidade volumétrica

$$\eta_v = \frac{1}{32a^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2}{\kappa}. \quad (3.112)$$

Para as equações (3.107) e (3.108), temos

$$q_i^{T(1)} = -\lambda^T \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad q_i^{R(1)} = -\lambda^R \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (3.113)$$

que são relações de Fourier com os coeficientes de transporte identificados por:

- coeficiente de condutividade térmica translacional

$$\lambda^T = \frac{225}{16a^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^3 (2\kappa + 1)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)}, \quad (3.114)$$

- coeficiente de condutividade térmica rotacional

$$\lambda^R = \frac{9}{4a^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2 (19\kappa + 3)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)}. \quad (3.115)$$

Para o vetor fluxo de calor temos, das equações (3.113):

$$q_i^{(1)} = q_i^{T(1)} + q_i^{R(1)} = -(\lambda^T + \lambda^R) \frac{\partial T}{\partial x_i} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (3.116)$$

com o coeficiente de condutividade térmica dado por

$$\lambda = \lambda^T + \lambda^R = \frac{9}{16a^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2 (50\kappa^2 + 151\kappa + 37)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)} \quad (3.117)$$

Os resultados expressos pelas equações (3.111), (3.112), (3.114), (3.115) e (3.117) para os coeficientes de transporte são os mesmos obtidos através do método de Chapman-Enskog desenvolvido na seção 3.2 [veja equações (3.57), (3.59), (3.60), (3.62) e (3.63)].

A densidade e o fluxo de entropia podem ser determinadas através das definições (2.20) e (2.21), ou seja

$$\rho s = -k \int f \ln f dc d\omega \quad (3.118)$$

e

$$\phi_i = -k \int C_i f \ln f dc d\omega, \quad (3.119)$$

onde consideramos a constante $b = 1$. A função de distribuição de Grad (3.84) pode ser escrita na forma

$$f = f^{(0)} (1 + \phi), \quad (3.120)$$

onde $f^{(0)}$ é a função de distribuição do equilíbrio,

$$f^{(0)} = \frac{\rho}{m} \frac{(mI)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \exp \left\{ - \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right\}, \quad (3.121)$$

e o desvio do equilíbrio é identificado por

$$\phi = \frac{1}{2\theta} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left[C_i C_j p_{<ij>} + \left(C^2 - \frac{I\Omega^2}{m} \right) \Pi + 2 \left(\frac{mC^2}{5kT} - 1 \right) C_i q_i^T + 2 \left(\frac{I\Omega^2}{3kT} - 1 \right) C_i q_i^R \right]. \quad (3.122)$$

Considerando que

$$\ln(1+x) \simeq x - \frac{x^2}{2}, \quad \text{para } x \ll 1 \quad (3.123)$$

podemos escrever até a ordem ϕ^2 e com a equação (3.120), que

$$f \ln f = f^{(0)} \left[(1 + \phi) \ln f^{(0)} + \phi + \frac{\phi^2}{2} \right] \quad (3.124)$$

onde

$$\begin{aligned}
\frac{\phi^2}{2} = & \frac{1}{8\rho^2} \left(\frac{m}{kT} \right)^4 \left[C_i C_j C_k C_l p_{<ij>} p_{<kl>} + 2 C_i C_j \left(C^2 - \frac{I\Omega^2}{m} \right) \Pi p_{<ij>} \right. \\
& + 4 \left(\frac{mC^2}{5kT} - 1 \right) C_i C_j C_k p_{<ij>} q_k^T + 4 \left(\frac{I\Omega^2}{3kT} - 1 \right) C_i C_j C_k p_{<ij>} q_k^R \\
& + \left(C^2 - \frac{I\Omega^2}{m} \right)^2 \Pi^2 + 4 \left(\frac{mC^2}{5kT} - 1 \right) \left(C^2 - \frac{I\Omega^2}{m} \right) C_i \Pi q_i^T \\
& + 4 \left(\frac{I\Omega^2}{3kT} - 1 \right) \left(C^2 - \frac{I\Omega^2}{m} \right) C_i \Pi q_i^R + 4 \left(\frac{mC^2}{5kT} - 1 \right)^2 C_i C_j q_i^T q_j^T \\
& \left. + 8 \left(\frac{mC^2}{5kT} - 1 \right) \left(\frac{I\Omega^2}{3kT} - 1 \right) C_i C_j q_i^T q_j^R + 4 \left(\frac{I\Omega^2}{3kT} - 1 \right)^2 C_i C_j q_i^R q_j^R \right]. \quad (3.125)
\end{aligned}$$

Da equação (3.121) temos

$$\ln f^{(0)} = \ln \left[\frac{\rho}{m} \frac{(mI)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \right] - \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} \right). \quad (3.126)$$

Inserindo as equações (3.124) e (3.126) na (3.118), resulta

$$\begin{aligned}
\rho s = & -k \ln \left[\frac{\rho}{m} \frac{(mI)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \right] \int f^{(0)} (1 + \phi) d\mathbf{c} d\boldsymbol{\omega} + k \int f^{(0)} \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) (1 + \phi) d\mathbf{c} d\boldsymbol{\omega} \\
& - k \int f^{(0)} \left(\phi + \frac{\phi^2}{2} \right) d\mathbf{c} d\boldsymbol{\omega}. \quad (3.127)
\end{aligned}$$

Substituindo as equações (3.121), (3.122) e (3.125) na equação anterior e realizando as integrações nas velocidades $\mathbf{c}$ e $\boldsymbol{\omega}$ obtemos para a densidade de entropia:

$$\begin{aligned}
\rho s = & -\rho \frac{k}{m} \left\{ \ln \left[\frac{\rho}{m} \frac{(mI)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \right] - 3 \right\} - \frac{3}{2} \frac{m}{k\rho T^2} \Pi^2 - \frac{1}{4} \frac{m}{k\rho T^2} p_{<ij>} p_{<ij>} \\
& - \frac{m^2}{k^2 \rho T^3} \left(\frac{1}{5} q_i^T q_i^T + \frac{1}{3} q_j^R q_j^R \right). \quad (3.128)
\end{aligned}$$

Das equações (3.119), (3.124) e (3.126), temos

$$\begin{aligned}
o_i = & -k \ln \left[\frac{\rho}{m} \frac{(mI)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \right] \int C_i f^{(0)} (1 + \phi) d\mathbf{c} d\boldsymbol{\omega} + k \int \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) C_i f^{(0)} (1 + \phi) d\mathbf{c} d\boldsymbol{\omega} \\
& - k \int C_i f^{(0)} \phi d\mathbf{c} d\boldsymbol{\omega} - k \int C_i f^{(0)} \frac{\phi^2}{2} d\mathbf{c} d\boldsymbol{\omega}. \quad (3.129)
\end{aligned}$$

Inserindo as equações (3.121), (3.122) e (3.125) na equação anterior e realizando as integrações nas velocidades, resulta para o fluxo de entropia:

$$\phi_i = \frac{1}{T} (q_i^T + q_i^R) + \frac{m}{k\rho T^2} (q_i^R + q_i^T) \Pi - \frac{2}{5} \frac{m}{k\rho T^2} q_j^T p_{<ij>}. \quad (3.130)$$

3.4 O Método Combinado de Chapman-Enskog e Grad

Este método, desenvolvido por Kremer, Reinecke e Bezerra Jr. [18], tem por objetivo a determinação das equações constitutivas para o tensor pressão p_{ij} e para o vetor fluxo de calor q_i . Fundamenta-se nos métodos de Chapman-Enskog e dos momentos de Grad apresentados, respectivamente, nas seções 3.2 e 3.3.

As principais vantagens do emprego do método combinado, são:

- i) não é necessário obter a solução da equação integral (3.32) do método de Chapman-Enskog;
- ii) não é necessário o emprego das equações de campo para os momentos da função de distribuição (3.94) a (3.100) do método dos momentos de Grad.

Em seguida, vamos apresentar os principais pontos no desenvolvimento do método combinado considerando um gás poliatômico constituído de moléculas modeladas como esferas rígidas, perfeitamente elásticas e rugosas. Consideraremos, além disso, uma teoria de dezessete campos escalares como a desenvolvida na seção anterior.

No método combinado a função de distribuição para o gás num estado próximo ao do equilíbrio é a função de distribuição de Grad (3.84). Escrevendo-a forma da equação (3.3) do método de Chapman-Enskog, temos:

$$f = f^{(0)} (1 + \phi) = f^{(0)} \left\{ 1 + \frac{1}{2\varrho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left[C_i C_j p_{<ij>} + \left(C^2 - \frac{I\Omega^2}{m} \right) \Pi + 2 \left(\frac{mC^2}{5kT} - 1 \right) C_i q_i^T + 2 \left(\frac{I\Omega^2}{3kT} - 1 \right) C_i q_i^R \right] \right\}. \quad (3.131)$$

onde a função de distribuição do equilíbrio é dada pela equação (3.2)

$$f^{(0)} = \frac{\varrho}{m} \frac{(mI)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \exp \left\{ - \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right\}, \quad (3.132)$$

e o desvio da função de distribuição do equilíbrio é

$$\phi = \frac{1}{2\varrho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left[C_i C_j p_{<ij>} + \left(C^2 - \frac{I\Omega^2}{m} \right) \Pi + 2 \left(\frac{mC^2}{5kT} - 1 \right) C_i q_i^T + 2 \left(\frac{I\Omega^2}{3kT} - 1 \right) C_i q_i^R \right]. \quad (3.133)$$

No método de Chapman-Enskog a equação integral não homogênea para o desvio ϕ é dada pela equação (3.32), ou seja

$$f^{(0)} \left\{ \frac{m}{kT} C_i C_j \frac{\partial v_{<i>}}{\partial x_{j>}} + \frac{1}{3} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) + \left(\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \right] C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right\} =$$

$$= \mathcal{I}^* [\phi] = \int f_1^{(0)} f^{(0)} (\phi_1^* + \phi^* - \phi_1 - \phi) a^2 (g \cdot k) dk dc_1 d\omega_1. \quad (3.134)$$

Inserindo o desvio ϕ da (3.133) na equação anterior, resulta:

$$\begin{aligned} f^{(0)} \left\{ \frac{m}{kT} C_k C_l \frac{\partial v_{<k}}{\partial x_{l>}} + \frac{1}{3} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial v_k}{\partial x_k} + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) + \left(\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \right] C_k \frac{\partial T}{\partial x_k} \right\} = \\ = \frac{p_{<kl>}}{2\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \mathcal{I}^* [C_k C_l] + \frac{\Pi}{2\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \mathcal{I}^* \left[C^2 - \frac{I\Omega^2}{m} \right] + \frac{q_k^T}{T} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \mathcal{I}^* \left[\left(\frac{mC^2}{5kT} - 1 \right) C_k \right] \\ + \frac{q_k^R}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \mathcal{I}^* \left[\left(\frac{I\Omega^2}{3kT} - 1 \right) C_k \right]. \end{aligned} \quad (3.135)$$

Se multiplicarmos a equação anterior por $\left(C^2 - \frac{I\Omega^2}{m} \right)$ e integrarmos a equação resultante nas velocidades, obtemos

$$\Pi = -\eta_v \frac{\partial v_k}{\partial x_k}, \quad (3.136)$$

onde

$$\eta_v = -\frac{2}{3} \frac{\rho^2}{m} \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \left\{ \int \mathcal{I} \left[\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{6kT} \right] \left(C^2 - \frac{I\Omega^2}{m} \right) dc d\omega \right\}^{-1}. \quad (3.137)$$

A realização das integrações da equação anterior conduz à seguinte expressão para o coeficiente de viscosidade volumétrica:

$$\eta_v = \frac{1}{32a^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2}{\kappa}. \quad (3.138)$$

De maneira análoga, se multiplicarmos a equação (3.135) por $C_{<k}C_{l>}$ e integrarmos a equação resultante nas velocidades, obtemos:

$$p_{<ij>} = -2\eta \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}, \quad (3.139)$$

onde

$$\eta = -10 \frac{\rho^2}{m} \left(\frac{kT}{m} \right)^3 \{ C_{<k}C_{l>} \mathcal{I} [C_{<k}C_{l>}] dc d\omega \}^{-1}. \quad (3.140)$$

Realizando as integrações da equação anterior obtemos para o coeficiente de viscosidade cisalhante:

$$\eta = \frac{15}{8a^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2}{(13\kappa + 6)}. \quad (3.141)$$

Para a determinarmos o vetor fluxo de calor multiplicamos a equação (3.135), sucessivamente, por $\frac{mC^2}{2kT} C_i$ e $\frac{I\Omega^2}{2kT} C_i$, integramos as equações resultantes nas velocidades e obtemos o seguinte sistema de equações para q_i^T e q_i^R :

$$\begin{aligned} \frac{15}{2} \left(\frac{k^{3/2}}{m^2} q^T \right)^2 \frac{\partial T}{\partial x_i} &= q_i^T \int \frac{mC^2}{2kT} C_j \mathcal{I} \left[\left(\frac{mC^2}{5kT} - 1 \right) C_j \right] dc d\omega \\ &+ q_i^R \int \frac{mC^2}{2kT} C_j \mathcal{I} \left[\left(\frac{I\Omega^2}{3kT} - 1 \right) C_j \right] dc d\omega, \end{aligned} \quad (3.142)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{9}{2} \left(\frac{k^{3/2}}{m^2} q^T \right)^2 \frac{\partial T}{\partial x_i} &= q_i^T \int \frac{I\Omega^2}{2kT} C_j \mathcal{I} \left[\left(\frac{mC^2}{5kT} - 1 \right) C_j \right] dc d\omega \\ &+ q_i^R \int \frac{I\Omega^2}{2kT} C_j \mathcal{I} \left[\left(\frac{I\Omega^2}{3kT} - 1 \right) C_j \right] dc d\omega. \end{aligned} \quad (3.143)$$

Integrando as duas últimas equações e resolvendo o sistema resultante para q_i^T e q_i^R , obtemos

$$q_i^T = -\lambda^T \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad q_i^R = -\lambda^R \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (3.144)$$

onde o coeficiente de condutividade térmica translacional é dado por

$$\lambda^T = \frac{225}{16a^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^3 (2\kappa + 1)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)}, \quad (3.145)$$

e o coeficiente de condutividade térmica rotacional é dado por

$$\lambda^R = \frac{9}{4a^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^3 (19\kappa + 3)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)}. \quad (3.146)$$

Das equações (3.145) e (3.146) resulta para o coeficiente de condutividade térmica:

$$\lambda = \lambda^T + \lambda^R = \frac{9}{16a^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^3 (50\kappa^2 + 151\kappa + 37)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)}. \quad (3.147)$$

As equações (3.138), (3.141) e (3.145) a (3.147) para os coeficientes de transporte do gás poliatômico são as mesmas obtidas anteriormente com os métodos de Chapman-Enskog e dos momentos de Grad.

No capítulo 4 empregaremos o método combinado de Chapman-Enskog e Grad com o objetivo de estudar o comportamento de um gás poliatômico sob a influência de um campo magnético externo (efeito Senftleben-Beenakker).

Capítulo 4

Gases Poliatômicos em Campos Magnéticos Externos

4.1 Introdução

Nosso objetivo neste capítulo é obter os coeficientes de transporte para um gás poliatômico submetido a um campo magnético uniforme e estacionário através do método combinado de Chapman-Enskog e Grad, apresentado na seção 3.4. Consideremos inicialmente alguns aspectos gerais do problema.

Em 1930 foi observado por Senftleben [45] que o gás paramagnético oxigênio (O_2) apresentava pequena diminuição no valor de seu coeficiente de condutividade térmica, quando submetido a um campo magnético uniforme e estacionário. Dois anos após, Engelhardt e Sack [46] verificaram que este efeito também ocorria com o coeficiente de viscosidade cisalhante para o mesmo gás.

Uma explicação qualitativa para o denominado efeito Senftleben foi apresentada por Gorter [47], alguns anos mais tarde. Consideremos, por exemplo, um gás poliatômico paramagnético composto por moléculas com momento de dipolo magnético permanente μ . Sob um campo magnético aplicado H as moléculas do gás interagem com o campo, de modo que o eixo de rotação da molécula precessiona em torno da direção de H com frequência de Larmor ω_L . Como a seção transversal de choque de uma molécula não-esférica depende da sua orientação no espaço, resulta uma seção transversal que varia periodicamente. Desde que os coeficientes de transporte do gás dependem da seção de choque da molécula, então eles dependerão do campo magnético.

Para uma molécula com momento de inércia I e momento angular $L = I\omega$, a frequência de precessão de Larmor é dada por $\omega_L = \frac{2\pi}{\tau_L} = \gamma H$, onde τ_L e $\gamma = \mu/L$ são, respectivamente, o período de precessão e a razão giromagnética da molécula. O efeito molecular do campo magnético resulta de uma competição entre dois tempos característicos: τ_L e τ , o tempo médio entre duas colisões moleculares consecutivas. Para $\omega_L \tau = 2\pi \frac{\tau}{\tau_L} \ll 1$ o efeito do campo

magnético é pequeno pois a seção de choque da molécula muda pouco entre colisões consecutivas. No entanto, para valores tais que $\omega_L \tau > 1$ a molécula precessiona várias vezes entre colisões consecutivas de modo que, tanto a seção de choque quanto a orientação da velocidade angular ω devem mudar significativamente.

O tempo médio τ entre colisões é inversamente proporcional à densidade ρ do gás ou seja, para uma dada temperatura T , τ é inversamente proporcional à pressão hidrostática $p = \rho \frac{k}{m} T$. Assim, $\omega_L \tau$ é proporcional à razão entre a intensidade H do campo magnético e a pressão p do gás. Portanto, o efeito de um campo magnético aplicado sobre um gás poliatômico paramagnético deve depender do parâmetro H/p . A saturação do efeito é alcançada para grandes valores de H/p , isto é, para $\omega_L \tau \gg 1$.

Outro efeito da precessão molecular é que ela ocasiona um aumento da seção de choque efetiva transversal da molécula; como os coeficientes de transporte são inversamente proporcionais aos valores médios calculados sobre as seções de choque transversais, resulta uma redução nos valores dos coeficientes de transporte do gás. O efeito observado é pequeno, em torno de 1%, mas mensurável.

As principais conclusões sobre estes trabalhos iniciais, são:

(i) sob campo magnético constante, os coeficientes de condutividade térmica e viscosidade cisalhante de gases paramagnéticos apresentam pequena diminuição, em torno de 1% para campos magnéticos de saturação;

(ii) para temperatura constante, os efeitos do campo magnético H dependem somente do parâmetro H/p , onde p é a pressão do gás;

(iii) o efeito não pode ser explicado em termos de alinhamentos das moléculas com o campo pois, nas condições experimentais empregadas, a energia potencial magnética μH para uma molécula é muito menor que a energia de agitação térmica molecular kT .

Estas conclusões permaneceram praticamente esquecidas até o início da década de 1960 quando Beenakker e seus colaboradores, da Universidade de Leiden, retomaram o estudo do efeito Senftleben. Dentre outras conclusões, descobriram que o fenômeno ocorre não só para os gases paramagnéticos como também para os diamagnéticos [48]. Verificaram que, para vários gases, a saturação é alcançada para valores típicos de induções magnéticas da ordem de 1 T e pressões da ordem 100 Pa. Na literatura, o efeito passou ser denominado de efeito Senftleben-Beenakker.

Para ilustrar a abordagem do problema do ponto de vista teórico, consideremos as modificações que devem ser introduzidas no método de Chapman-Enskog para gases monoatômicos a fim de que possamos estendê-lo aos gases poliatômicos.

Na presença de forças termodinâmicas, como gradientes da temperatura T e da velocidade

hidrodinâmica u_i , a função de distribuição $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ para gases monoatômicos deixa de ser uma função maxwelliana isotrópica e passa a depender vetorialmente da velocidade peculiar molecular $C_i(\mathbf{x}, t) = c_i - u_i(\mathbf{x}, t)$. O desvio $\phi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ da função maxwelliana é proporcional às forças termodinâmicas, e pode ser escrito como [9]

$$\phi = -A_i \frac{\partial T}{\partial x_i} - B_{\langle ij \rangle} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}}, \quad (4.1)$$

onde A_i é um vetor e $B_{\langle ij \rangle}$ é um tensor de segunda ordem, simétrico e sem traço. Se considerarmos que é possível construir o vetor A_i e o tensor $B_{\langle ij \rangle}$ como funções da velocidade peculiar C_i , temos:

$$\phi = -A(C^2, \varrho, T) C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} - B(C^2, \varrho, T) C_{\langle i} C_{j \rangle} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}}, \quad (4.2)$$

onde A e B são funções escalares.

Para um gás constituído de moléculas com graus de liberdade internos de rotação, Kagan e Afanase'v [20] mostraram que, além da velocidade translacional c_i , devemos incluir o pseudovetor velocidade angular rotacional ω_i da molécula, de modo que a função de distribuição fora do equilíbrio passa a ser escrita como $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \boldsymbol{\omega}, t)$. Nesta nova formulação, as grandezas

$$(\mathbf{C} \times \boldsymbol{\Omega})_i = \varepsilon_{ijk} C_j \Omega_k, \quad \text{e} \quad \Omega_{\langle i} \Omega_{j \rangle} C_k \quad (4.3)$$

podem contribuir para o coeficiente de condutividade térmica, enquanto que os tensores

$$\Omega_{\langle i} \Omega_{j \rangle}, \quad C_{\langle i} C_{j \rangle} \Omega_k \quad \text{e} \quad C_{\langle i} C_{j \rangle} \Omega_{\langle k} \Omega_{l \rangle} \quad (4.4)$$

podem contribuir para os coeficientes de viscosidade cisalhante e volumétrica do gás [49]. Estes vetores e tensores, que dependem da orientação da velocidade angular molecular, são denominados de *polarizações* [50]. O vetor $\varepsilon_{ijk} \Omega_j C_k$ é freqüentemente referido como vetor de Waldmann.

Em 1962, Kagan e Maksimov [51] empregaram a polarização $\Omega_{\langle i} \Omega_{j \rangle} C_k$ para calcular o tensor condutividade térmica para um gás poliatômico paramagnético sob um campo magnético externo, tendo obtido resultados que concordavam com os dados experimentais. Obtiveram expressões para os coeficientes de condutividade térmica perpendicular e paralela em termos de integrais de colisão; também, mostraram que a razão entre estes dois coeficientes atinge o valor 3/2 para campos magnéticos de saturação ($H \rightarrow \infty$). Com o método utilizado, não obtiveram efeitos transversais.

Uma extensão do trabalho de Kagan e Maksimov foi desenvolvida por Knaap e Beenakker [52]; eles obtiveram expressões para as variações relativas dos coeficientes de condutividade térmica, utilizando a polarização $\Omega_{\langle i} \Omega_{j \rangle} C_k$ e variações relativas para os coeficientes de viscosidade cisalhante empregando as polarizações $\Omega_{\langle i} \Omega_{j \rangle}$ e $C_{\langle i} C_{j \rangle} \Omega_{\langle k} \Omega_{l \rangle}$. Com o método empregado obtiveram os efeitos transversais para os coeficientes de transporte mas o coeficiente de viscosidade volumétrica resultou nulo.

Sob um campo magnético aplicado um gás poliatômico torna-se anisotrópico, de modo que o vetor fluxo de calor é escrito como

$$q_i = -\lambda_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad (4.5)$$

onde λ_{ij} representa o tensor condutividade térmica e possui três componentes independentes. Por exemplo, para o campo magnético coincidente com o eixo x de um sistema de coordenadas cartesianas com origem fixa em algum ponto do gás, λ_{ij} é representado por

$$(\lambda)_{ij} = \begin{pmatrix} \lambda_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{\perp} & \lambda_{tr} \\ 0 & -\lambda_{tr} & \lambda_{\perp} \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

onde $\lambda_{\parallel}$, $\lambda_{\perp}$ e λ_{tr} são denominados de coeficiente de condutividade térmica paralelo, perpendicular e transversal, respectivamente.

A comparação dos resultados teóricos com os obtidos experimentalmente mostra que a polarização dominante para a condutividade térmica é $\Omega_{<i>\Omega_j> C_k}$ [50], embora outras polarizações, como $\varepsilon_{ijk} \Omega_j C_k$, possam apresentar contribuições menores [53].

Da mesma forma o tensor pressão é dado por

$$p_{ij} = \left(p - \eta_v \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right) \delta_{ij} - 2\eta_{<ij><kl>} \frac{\partial v_{<k}}{\partial x_l}, \quad (4.7)$$

onde os escalares p e η_v representam, respectivamente, a pressão hidrostática e o coeficiente de viscosidade volumétrica do gás; $\eta_{<ij><kl>}$ é um tensor de quarta ordem, sem traço nos dois primeiros e nos dois últimos índices e representa os cinco coeficientes escalares independentes de viscosidade cisalhante do gás: η_1 , η_2 e η_3 são coeficientes de viscosidade longitudinais enquanto que η_4 e η_5 caracterizam os coeficientes de viscosidade transversais. Vários dispositivos experimentais tem sido empregados com o objetivo de medir estes coeficientes de viscosidade cisalhante [54]; a comparação dos valores calculados com os valores medidos para estes coeficientes indica que a polarização dominante neste caso é a polarização $\Omega_{<i>\Omega_j>}$. Nesta aproximação, tanto o coeficiente de viscosidade volumétrica η_v quanto o coeficiente de viscosidade cisalhante longitudinal η_1 são nulos [50].

Para estudar os gases poliatômicos em teoria cinética devemos inicialmente modificar a equação de Boltzmann, originalmente obtida para gases monoatômicos rarefeitos. Essa modificação consiste em considerar a função de distribuição como dependente dos grau de liberdade rotacionais da molécula, ou seja $f = f(x, c, \omega, t)$, como comentamos anteriormente. A maior dificuldade no entanto, reside no termo de colisão da equação de Boltzmann pois a dinâmica da colisão binária de moléculas poliatômicas não é bem conhecida, mesmo quando consideramos

somente graus de liberdade internos rotacionais. Além disso, há poucos dados disponíveis sobre as seções transversais de choque das moléculas as quais estão diretamente relacionadas com as integrais de colisão.

Assim, encontramos na literatura duas espécies de abordagem para o problema:

(i) adota-se um modelo molecular para o qual a dinâmica da colisão binária é bem conhecida e, através do método de Chapman-Enskog com base na equação de Boltzmann modificada, calculam-se os coeficientes de transporte. Neste método resultam, usualmente, um ou dois parâmetros livres para serem ajustados aos dados experimentais;

(ii) resolve-se a equação de Boltzmann modificada de uma maneira formal em termos das seções transversais de choque, as quais são desconhecidas; obtém-se assim, expressões para os coeficientes de transporte em termos dessas seções transversais. A comparação dos valores destes coeficientes de transporte com os obtidos experimentalmente permite inferir os valores das seções transversais de choque.

Com a primeira abordagem, que adotaremos neste trabalho, obtém-se expressões para os coeficientes de transporte em termos de parâmetros moleculares e da razão H/p . Neste esquema, Klein, Hoffman e Dahler [53] utilizaram o modelo de esferas rugosas para as moléculas do gás, com a finalidade de calcular o tensor condutividade térmica através das polarizações $\epsilon_{ijk}\Omega_j C_k$ e $\Omega_{<i}\Omega_{j>}C_k$.

Nesta mesma linha, McCourt, Knaap e Morai [55, 56] realizaram cálculos sistemáticos para os coeficientes de condutividade térmica (com as polarizações $\Omega_{<i}\Omega_{j>}C_k$ e $\Omega_i C_j$), viscosidade cisalhante (com as polarizações $\Omega_{<i}\Omega_{j>}$ e $\Omega_i C_{<j}C_{k>}$) e para o coeficiente de viscosidade volumétrica (com a polarização $\Omega_{<i}\Omega_{j>}C_{<k}C_{l>}$).

Destes trabalhos, verificamos que o tensor $\Omega_{<i}\Omega_{j>}C_k$ é a polarização dominante na determinação dos coeficientes de condutividade térmica enquanto que o tensor $\Omega_{<i}\Omega_{j>}$ é a polarização dominante na determinação dos coeficientes de viscosidade cisalhante.

Os resultados numéricos para os coeficientes de transporte que decorrem destes trabalhos não são satisfatórios quando comparados com os dados experimentais. Isto se deve principalmente ao modelo molecular empregado pois para esferas rugosas, mesmo quando as esferas se tocam levemente, os desvios pós-colisionais são pronunciados; assim, com o emprego deste modelo esperamos obter apenas resultados qualitativos. No entanto, o modelo empregado fornece estimativas para os coeficientes de transporte bem como é capaz de prever as características fundamentais do fenômeno, como: (a) a dependência dos coeficientes de transporte com o parâmetro H/p ; (b) os valores de saturação alcançados pelos coeficientes de transporte longitudinais para grandes valores do parâmetro H/p e (c) os valores máximos alcançados pelos coeficientes de transporte transversais.

No método combinado de Chapman-Enskog e Grad (veja seção 3.4) utilizamos caracteris-

ticas de ambos os métodos ou seja, empregamos uma equação análoga à equação integral do método de Chapman-Enskog enquanto que o desvio da função de distribuição é escrito em termos dos momentos da função de distribuição, como no método dos momentos de Grad. As equações constitutivas para o tensor pressão e o vetor fluxo de calor são obtidas diretamente da equação de Boltzmann através do método de Chapman-Enskog.

As principais vantagens do método combinado consistem em não necessitarmos resolver a equação integral do método de Chapman-Enskog nem empregar as equações de campo que ocorrem no método dos momentos de Grad. Com isso, conseguimos uma considerável redução no processo de cálculo algébrico para a obtenção dos coeficientes de transporte. Este método foi utilizado para calcular os coeficientes de transporte de gases monoatômicos e suas misturas [18] bem como de gases ionizados [19], com excelentes resultados.

Nosso objetivo neste capítulo é obter os coeficientes de transporte do efeito Senftleben-Beenakker através do método combinado de Chapman-Enskog e Grad. Para isso, consideraremos as moléculas que constituem o gás poliatômico como esferas perfeitamente rígidas, elásticas e rugosas, que é o modelo de Bryan discutido na seção 1.3.

Na descrição do estado macroscópico do gás empregamos quarenta campos básicos escalares dentre os quais escolhemos campos que estão relacionados com as seguintes polarizações: o vetor de Waldmann $\varepsilon_{ijk}\Omega_i C_j$, o tensor $\Omega_{\langle i}\Omega_{j\rangle} C_k$ que são dominantes na determinação dos coeficientes de condutividade térmica e o tensor $\Omega_{\langle i}\Omega_{j\rangle}$, que é dominante na determinação dos coeficientes de viscosidade cisalhante; com esta última escolha não é possível obter a dependência do coeficiente de viscosidade volumétrica η_v com o campo magnético [49].

Para a determinação da função de distribuição que representa o estado do gás próximo do estado de equilíbrio em termos dos campos básicos, ou seja, a função de distribuição de Grad para o problema, utilizamos um método que consiste na maximização da entropia tendo como vínculos os quarenta campos básicos [44, 57].

Na obtenção da solução para os coeficientes de condutividade térmica é necessário representar o tensor $h_{\langle ij\rangle k}$, que decorre da polarização $\Omega_{\langle i}\Omega_{j\rangle} C_k$, em termos do campo magnético e do vetor fluxo de calor; isto é feito através de teoremas de representação [21], os quais nos fornecem uma maneira sistemática para os cálculos dos coeficientes de condutividade térmica se viermos a introduzir novas polarizações na teoria.

Das expressões obtidas para os coeficientes de transporte resultam, como casos particulares, os resultados obtidos por Pidduck [39], para campo magnético nulo, e os resultados de Dahler e colaboradores [53] quando empregamos somente a polarização $\Omega_{\langle i}\Omega_{j\rangle} C_k$ para o cálculo dos coeficientes de condutividade térmica.

4.2 Campos Básicos

Caracterizaremos o estado macroscópico de um gás poliatômico através de quarenta campos escalares, os quais são definidos por:

- densidade de massa:

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \int m f d\mathbf{c} d\omega, \quad (4.8)$$

- densidade de momento linear:

$$\rho v_i(\mathbf{x}, t) = \int m c_i f d\mathbf{c} d\omega, \quad (4.9)$$

- temperatura:

$$T(\mathbf{x}, t) = \frac{m}{3k\rho} \int \left(\frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) f d\mathbf{c} d\omega, \quad (4.10)$$

- fluxo de calor translacional:

$$q_i^T(\mathbf{x}, t) = \int \frac{1}{2} m C^2 C_i f d\mathbf{c} d\omega, \quad (4.11)$$

- fluxo de calor rotacional:

$$q_i^R(\mathbf{x}, t) = \int \frac{1}{2} I \Omega^2 C_i f d\mathbf{c} d\omega, \quad (4.12)$$

- deviante do tensor pressão:

$$p_{\langle ij \rangle}(\mathbf{x}, t) = \int m C_{\langle i} C_{j \rangle} f d\mathbf{c} d\omega, \quad (4.13)$$

- pressão dinâmica:

$$\Pi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{3} \int \left(\frac{1}{2} m C^2 - \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) f d\mathbf{c} d\omega, \quad (4.14)$$

- $q_{\langle ij \rangle}(\mathbf{x}, t)$:

$$q_{\langle ij \rangle}(\mathbf{x}, t) = \int I \Omega_{\langle i} \Omega_{j \rangle} f d\mathbf{c} d\omega, \quad (4.15)$$

- $h_i(\mathbf{x}, t)$:

$$h_i(\mathbf{x}, t) = \int I \varepsilon_{ijk} \Omega_j C_k f d\mathbf{c} d\omega, \quad (4.16)$$

- $h_{\langle ij \rangle k}(\mathbf{x}, t)$:

$$h_{\langle ij \rangle k}(\mathbf{x}, t) = \int I \Omega_{\langle i} \Omega_{j \rangle} C_k f d\mathbf{c} d\omega. \quad (4.17)$$

Os campos descritos pelas equações (4.15) a (4.17) não tem nomes específicos, mas eles são relevantes na descrição dos coeficientes de viscosidade (o campo $q_{\langle ij \rangle}$) e dos coeficientes de condutividade térmica (os campos h_i e $h_{\langle ij \rangle k}$), como será mostrado adiante.

4.3 A Função de Distribuição de Grad

A determinação da função de distribuição para o gás poliatômico para um estado próximo ao estado de equilíbrio, será feita através da maximização da densidade de entropia ρ_s [57] sujeita aos vínculos descritos pelas equações (4.8) a (4.17).

A densidade de entropia, definida pela equação (2.20), é dada por

$$\rho_s = -k \int f \ln f dc d\omega, \quad (4.18)$$

onde tomamos a constante arbitrária $b = 1$.

De acordo com o cálculo variacional este problema é equivalente ao da maximização sem restrições, da função [58]

$$\begin{aligned} F = - \int & \left[k \ln f + \Lambda m + \Lambda_i^v m C_i + \lambda \left(\frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) + \lambda_i^T \frac{m C^2}{2} C_i + \lambda_i^R \frac{I \Omega^2}{2} C_i \right. \\ & + \Lambda_{ij} m C_{\langle i} C_{j \rangle} + \lambda' \left(\frac{1}{2} m C^2 - \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) + \lambda_{ij} I \Omega_{\langle i} \Omega_{j \rangle} + \Lambda_i \frac{I}{m} \varepsilon_{ijk} \Omega_j C_k \\ & \left. + \Lambda_{ijk} I \Omega_{\langle i} \Omega_{j \rangle} C_k \right] f dc d\omega, \end{aligned} \quad (4.19)$$

onde Λ , Λ_i^v , λ , λ_i^T , λ_i^R , Λ_{ij} , λ' , λ_{ij} , Λ_i e Λ_{ijk} são multiplicadores de Lagrange a serem determinados. Neste caso, a equação de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial F}{\partial f} - \frac{d}{dt} \frac{\partial F}{\partial \dot{f}} = 0 \quad (4.20)$$

se reduz a $\frac{\partial F}{\partial f} = 0$ e obtemos da equação (4.19):

$$\begin{aligned} f = \exp & \left\{ - \left(\frac{m}{k} \right) \left[\frac{k}{m} + \Lambda + \lambda \left(\frac{C^2}{2} + \frac{I \Omega^2}{2m} \right) \right] \right\} \exp \left\{ \left(- \frac{m}{k} \right) \left[\Lambda_i^v C_i + \lambda_i^T \frac{C^2}{2} C_i \right. \right. \\ & + \lambda_i^R \frac{I}{2m} \Omega^2 C_i + \Lambda_{ij} C_{\langle i} C_{j \rangle} + \lambda' \left(\frac{C^2}{2} - \frac{I \Omega^2}{2m} \right) + \lambda_{ij} \frac{I}{m} \Omega_{\langle i} \Omega_{j \rangle} + \Lambda_i \frac{I}{m} \varepsilon_{ijk} \Omega_j C_k \\ & \left. \left. + \Lambda_{ijk} \frac{I}{m} \Omega_{\langle i} \Omega_{j \rangle} C_k \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Como estamos interessados em processos próximos do equilíbrio, nosso objetivo é obter uma função de distribuição na forma $f = f^{(0)} (1 + \phi)$, onde $f^{(0)}$ é a função de distribuição de equilíbrio e ϕ o seu desvio. Consideraremos portanto, a segunda exponencial da equação (4.21) como um termo pequeno que pode ser expandido através de $e^{-x} \approx 1 - x$, válida para $x \ll 1$. Identificamos o multiplicador λ com o inverso da temperatura absoluta T a fim de obtermos a função de distribuição maxwelliana. Assim, da equação (4.21), obtemos:

$$f = \exp \left\{ - \left[1 + \frac{m}{k} \Lambda + \left(\frac{m C^2}{2kT} + \frac{I \Omega^2}{2kT} \right) \right] \right\} \left\{ 1 - \frac{m}{k} \left[\Lambda_i^v C_i + \lambda_i^T \frac{C^2}{2} + \lambda_i^R \frac{I}{2m} \Omega^2 C_i \right. \right. \\ \left. \left. + \Lambda_{ij} C_{\langle i} C_{j \rangle} + \lambda' \left(\frac{C^2}{2} - \frac{I \Omega^2}{2m} \right) + \lambda_{ij} \frac{I}{m} \Omega_{\langle i} \Omega_{j \rangle} + \Lambda_i \frac{I}{m} \varepsilon_{ijk} \Omega_j C_k \right. \right. \\ \left. \left. + \Lambda_{ijk} \frac{I}{m} \Omega_{\langle i} \Omega_{j \rangle} C_k \right] \right\}. \quad (4.22)$$

Para obtermos os multiplicadores restantes, inserimos a equação (4.22) nas definições dos campos básicos (4.8) a (4.17) e, após as respectivas integrações, obtemos:

$$\Lambda = -\frac{k}{m} \left\{ 1 + \ln \left[\frac{\rho (mI)^{3/2}}{m (2\pi kT)^3} \right] \right\}, \quad (4.23)$$

$$\Lambda_i^v + \frac{5}{2} \frac{kT}{m} \lambda_i^T + \frac{3}{2} \frac{kT}{m} \lambda_i^R = 0, \quad (4.24)$$

$$\Lambda_i^v + \frac{7}{2} \frac{kT}{m} \lambda_i^T + \frac{3}{2} \frac{kT}{m} \lambda_i^R = -\frac{2k}{5m\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 q_i^T, \quad (4.25)$$

$$\Lambda_i^v + \frac{5}{2} \frac{kT}{m} \lambda_i^T + \frac{5}{2} \frac{kT}{m} \lambda_i^R = -\frac{2k}{3m\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 q_i^R, \quad (4.26)$$

$$\Lambda_{\langle ij \rangle} = -\frac{k}{2m\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 p_{\langle ij \rangle}, \quad (4.27)$$

$$\lambda' = -\frac{k}{m\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \Pi, \quad (4.28)$$

$$\lambda_{\langle ij \rangle} = -\frac{k}{2m\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 q_{\langle ij \rangle}, \quad (4.29)$$

$$\Lambda_i = -\frac{k}{2I\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 h_i, \quad (4.30)$$

$$\Lambda_{\langle ij \rangle k} = \Lambda_{ijk} = -\frac{k}{2m\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^3 h_{\langle ij \rangle k}. \quad (4.31)$$

Do sistema de equações (4.24) a (4.26) resultam

$$\Lambda_i^v = \frac{k}{m\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 (q_i^T + q_i^R). \quad (4.32)$$

$$\lambda_i^T = -\frac{2k}{5m\rho} \left(\frac{m}{kT}\right)^3 q_i^T, \quad (4.33)$$

$$\lambda_i^R = -\frac{2k}{3m\rho} \left(\frac{m}{kT}\right)^3 q_i^R. \quad (4.34)$$

Assim, as equações (4.23) e (4.27) a (4.34) fornecem os multiplicadores de Lagrange para a equação (4.22) em termos dos campos básicos definidos pelas equações (4.8) a (4.17). Substituindo-as na equação (4.22), obtemos

$$\begin{aligned} f = & \frac{\rho}{m} \frac{(mI)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \exp \left\{ - \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right\} \left\{ 1 + \frac{1}{2\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 p_{<ij>} C_i C_j \right. \\ & + \frac{1}{2\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \Pi \left(C^2 - \frac{I\Omega^2}{m} \right) + \frac{I}{2m\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 q_{<ij>} \Omega_i \Omega_j + \frac{1}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left(\frac{mC^2}{5kT} - 1 \right) q_i^T C_i + \\ & \left. + \frac{1}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left(\frac{I\Omega^2}{3kT} - 1 \right) q_i^R C_i + \frac{1}{2\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 h_i \varepsilon_{ijk} \Omega_j C_k + \frac{I}{2m\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^3 h_{<ij>k} \Omega_i \Omega_j C_k \right\}, \quad (4.35) \end{aligned}$$

que é a função de distribuição de Grad para o problema. Os termos sublinhados identificam a função de distribuição de Grad para gases poliatômicos rarefeitos numa teoria de dezessete campos escalares, dada pela equação (3.84).

4.4 O Método Combinado de Chapman-Enskog e Grad

Consideremos um gás poliatômico sujeito a um campo magnético externo estacionário e uniforme $\mathbf{H}$. O torque magnético $\boldsymbol{\tau}$ sobre uma molécula do gás com momento de inércia I e momento magnético $\boldsymbol{\mu}$, é dado por

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{d\mathbf{L}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}. \quad (4.36)$$

O momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ é proporcional ao momento angular $\mathbf{L} = I\boldsymbol{\Omega}$ de modo que

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma I \boldsymbol{\Omega}, \quad (4.37)$$

onde $\gamma = 2\pi g \mu_N / h$ é a razão giromagnética para a molécula, g é o fator rotacional de Landé, μ_N o magneton nuclear e h a constante de Planck.

Das equações (4.36) e (4.37), temos:

$$\boldsymbol{\tau} = \gamma I (\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{H}), \quad (4.38)$$

de modo que a equação de Boltzmann (1.59) pode ser escrita como

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + \gamma (\Omega \times \mathbf{H})_i \frac{\partial f}{\partial \Omega_i} = \int (f_1^* f^* - f_1 f) a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c}_1 d\omega_1, \quad (4.39)$$

onde não consideramos forças externas ($F_i = 0$).

Vamos obter a solução da equação (4.39) através do método combinado de Chapman-Enskog e Grad, desenvolvido na seção 3.3.

A função de distribuição de Grad (4.35) pode ser escrita como

$$f = f^{(0)} (1 + \phi), \quad (4.40)$$

onde

$$f^{(0)} = \frac{\rho}{m} \frac{(mI)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \exp \left\{ - \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right\} \quad (4.41)$$

é a função de distribuição para o equilíbrio, e

$$\begin{aligned} \phi = & \frac{1}{2\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 p_{\langle ij \rangle} C_i C_j + \frac{1}{2\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \Pi \left(C^2 - \frac{I\Omega^2}{m} \right) + \frac{I}{2m\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 q_{\langle ij \rangle} \Omega_i \Omega_j \\ & + \frac{1}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left(\frac{mC^2}{5kT} - 1 \right) q_i^T C_i + \frac{1}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left(\frac{I\Omega^2}{3kT} - 1 \right) q_i^R C_i + \frac{1}{2\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 h_i \varepsilon_{ijk} \Omega_j C_k \\ & + \frac{I}{2m\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^3 h_{\langle ij \rangle k} \Omega_i \Omega_j C_k \end{aligned} \quad (4.42)$$

é o desvio de $f^{(0)}$.

Se substituirmos a equação (4.40) na (4.39), mantivermos as derivadas de $f^{(0)}$ no primeiro membro e somente termos lineares em ϕ no segundo membro, pois estamos interessados numa teoria linearizada, obtemos a seguinte equação :

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + c_i \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x_i} + \gamma (\Omega \times \mathbf{H})_i \frac{\partial \phi}{\partial \Omega_i} = \mathcal{I}^* [\phi], \quad (4.43)$$

onde introduzimos a notação da equação (3.22)

$$\mathcal{I}^* [\phi] = \int f_1^{(0)} f^{(0)} (\phi_1^* + \phi^* - \phi_1 - \phi) a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c}_1 d\omega_1. \quad (4.44)$$

Na equação (4.43) mantivemos o termo proporcional a $\frac{\partial \phi}{\partial \Omega_i}$ por duas razões: a primeira é que este termo fornece o acoplamento entre o campo magnético e os campos escalares definidos pelas equações (4.15) a (4.17); a segunda é que, embora o fator $\frac{\partial \phi}{\partial \Omega_i}$ possa ser considerado pequeno, para campos magnéticos suficientemente intensos ele não é negligenciável.

Sendo $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t)$ uma função arbitrária, a equação (4.44) satisfaz à propriedade dada através da equação (3.24), por:

$$\int \varphi \mathcal{I}[\phi] d\mathbf{c} d\omega = \int \phi \mathcal{I}[\varphi] d\mathbf{c} d\omega \quad (4.45)$$

onde

$$\mathcal{I}[\phi] = \int f_1^{(0)} f^{(0)} (\phi'_1 + \phi' - \phi_1 - \phi) a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c}_1 d\omega_1. \quad (4.46)$$

Ao multiplicarmos a equação (4.43) por $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t)$, integrarmos a equação resultante nas velocidades $\mathbf{c}$ e ω e com a equação (4.45), obtemos

$$\int \varphi \left[\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + c_i \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x_i} + \gamma (\Omega \times \mathbf{H})_i \frac{\partial \phi}{\partial \Omega_i} \right] d\mathbf{c} d\omega = \int \phi \mathcal{I}[\varphi] d\mathbf{c} d\omega. \quad (4.47)$$

Substituindo as equações (4.41) e (4.42) no primeiro membro da equação anterior, resulta:

$$\begin{aligned} & \int \varphi f^{(0)} \left\{ \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{T} \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} - 3 \right) \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{m}{kT} C_i \frac{\partial v_i}{\partial t} \right. \\ & + (C_i + v_i) \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \frac{1}{T} \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} - 3 \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{m}{kT} C_j \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right] \\ & \left. + \gamma \left[\frac{I}{m} \frac{q_{<ps>}}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \Omega_s + \frac{h_s}{2\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \varepsilon_{spk} C_k + \frac{I}{m} \frac{h_{<ps>k}}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^3 \Omega_s C_k \right] (\Omega \times \mathbf{H})_p \right\} d\mathbf{c} d\omega = \\ & = \int \phi \mathcal{I}[\varphi] d\mathbf{c} d\omega. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Se identificarmos a função arbitrária $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t)$ sucessivamente com os invariantes de soma m , mc_i e $\frac{1}{2}mC^2 + \frac{1}{2}I\Omega^2$ e integrarmos as equações resultantes nas velocidades, obtemos:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + v_i \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (4.49)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial p}{\partial x_i} = 0, \quad (4.50)$$

$$3\rho \frac{k}{m} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + p \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (4.51)$$

que são equações de campo para um fluido de Euler ($p_{ij} = p\delta_{ij}$ e $q_i = 0$). Ao empregarmos estas equações para eliminar as derivadas temporais da equação (4.48), obtemos

$$\int \varphi f^{(0)} \left\{ \frac{m}{kT} C_i C_j \frac{\partial v_{< i}}{\partial x_{j>}} + \frac{m}{6kT} \left(C^2 - \frac{I\Omega^2}{m} \right) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) + \left(\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \right] C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right\} d\mathbf{c} d\omega =$$

$$+ \gamma \left[\frac{I}{m} \frac{q_{\langle ps \rangle}}{\varrho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \Omega_s + \frac{h_s}{2\varrho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \varepsilon_{spk} C_k + \frac{I}{m} \frac{h_{\langle ps \rangle k}}{\varrho} \left(\frac{m}{kT} \right)^3 \Omega_s C_k \right] (\Omega \times \mathbf{H})_p \Big\} \\ = \int \phi \mathcal{I}[\phi] dc d\omega \quad (4.52)$$

Nas seções seguintes trataremos de resolver a equação (4.52) através de escolhas adequadas da função arbitrária $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t)$. Destas soluções decorrerem expressões para os coeficientes de transporte para o gás poliatômico sob a influência de um campo magnético externo $\mathbf{H}$.

4.5 Coeficientes de Condutividade Térmica

Ao identificarmos a função arbitrária $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t)$ na equação (4.52), respectivamente, com $\frac{I\Omega^2}{2}C_i$, $\frac{mC^2}{2}C_i$, $I\varepsilon_{ijk}\Omega_j C_k$, $I\Omega_{\langle i}\Omega_{j\rangle}C_k$, e integrarmos cada uma das equações obtidas nas velocidades $\mathbf{c}$ e ω , obtemos:

$$3 \frac{\varrho}{I} \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} = A_i = \int \Omega^2 C_i \mathcal{I}[\phi] dc d\omega, \quad (4.53)$$

$$5 \frac{\varrho}{m} \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} = B_i = \int C^2 C_i \mathcal{I}[\phi] dc d\omega, \quad (4.54)$$

$$-\frac{\gamma}{2I} \varepsilon_{ism} h_s H_m = D_i = \int \varepsilon_{ijk} \Omega_j C_k \mathcal{I}[\phi] dc d\omega, \quad (4.55)$$

$$\frac{\gamma}{I} (\varepsilon_{pij} h_{\langle pi \rangle k} H_r + \varepsilon_{pir} h_{\langle pi \rangle k} H_r) = E_{\langle ij \rangle k} = \int \Omega_{\langle i} \Omega_{j \rangle} C_k \mathcal{I}[\phi] dc d\omega. \quad (4.56)$$

Nestas equações o desvio ϕ da função de distribuição do equilíbrio é dado pela equação (4.42) enquanto que o operador $\mathcal{I}[\phi]$ é definido pela equação (4.46).

As integrações dos termos de colisão das equações (4.53) a (4.56) requerem cálculos longos e repetitivos; no apêndice C realizamos, como um exemplo, a integração de uma integral de colisão típica.

As integrações das equações (4.53) a (4.56) resultam no seguinte sistema de equações:

$$3 \frac{\varrho}{I} \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} = -\frac{32\sqrt{\pi}}{3} \frac{\varrho}{m^2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{\kappa(\kappa+1)^2} \left[\frac{\sqrt{\pi}}{a} (\kappa+1) \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} h_i \right. \\ \left. + \frac{3}{5} (2\kappa+1) h_{\langle ii \rangle i} - 2\kappa q_i^T + 2(2\kappa^2 + 2\kappa + 1) q_i^R \right], \quad (4.57)$$

$$5 \frac{\varrho}{m} \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} = -\frac{8\sqrt{\pi}}{3} \frac{\varrho a^2}{m^2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{(\kappa+1)^2} \left[\kappa h_{\langle ii \rangle i} + \frac{2}{5} (17\kappa+4) q_i^T - \frac{10}{3} \kappa q_i^R \right], \quad (4.58)$$

$$-\frac{\gamma}{2I} \varepsilon_{ism} h_s H_m = -\frac{4\sqrt{\pi}}{3} \frac{\rho a}{m^2 (\kappa+1)} \left[\sqrt{\pi} h_{<il>l} + 16 \frac{(\kappa+1)}{a\kappa} \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} h_i - \frac{4\sqrt{\pi}}{3} q_i^R \right], \quad (4.59)$$

$$\begin{aligned} \frac{\gamma}{I} (\varepsilon_{pjr} H_r h_{<pi>k} + \varepsilon_{pir} H_r h_{<pj>k}) &= \frac{8\sqrt{\pi}}{15} \frac{\rho}{m^2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{\kappa(\kappa+1)^2} \left\{ \frac{5\sqrt{\pi}}{a} \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} (\kappa+1) \right. \\ &\times \left(\delta_{ik} h_j + \delta_{jk} h_i - \frac{2}{3} \delta_{ij} h_k \right) + 4(2\kappa+1) \delta_{ij} h_{<kl>l} - (11\kappa+3) (\delta_{ik} h_{<jl>l} + \delta_{jk} h_{<il>l}) \\ &- 2(20\kappa^2 + 16\kappa + 11) h_{<ij>k} - (\kappa+3) (h_{<ik>j} + h_{<jk>i}) - 4 \left[\kappa \left(\delta_{ik} q_j^T + \delta_{jk} q_i^T - \frac{2}{3} \delta_{ij} q_k^T \right) \right. \\ &\left. \left. + (2\kappa+1) \left(\delta_{ik} q_j^R + \delta_{jk} q_i^R - \frac{2}{3} \delta_{ij} q_k^R \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.60)$$

Vamos introduzir as seguintes grandezas reduzidas:

$$H_i^w = \frac{\sqrt{\pi} a}{k} h_i, \quad H_{<ij>k} = \frac{\sqrt{\pi} a^2 T}{m} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} h_{<ij>k}, \quad (4.61)$$

$$Q_i^T = \frac{\sqrt{\pi} a^2 T}{m} \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} q_i^T, \quad Q_i^R = \frac{\sqrt{\pi} a^2 T}{m} \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} q_i^R, \quad (4.62)$$

$$\mathcal{H}_i = \frac{\gamma m}{\rho a^2} \left(\frac{m}{\pi kT} \right)^{1/2} H_i, \quad (4.63)$$

sendo que H_i^w , $H_{<ij>k}$, Q_i^T e Q_i^R tem dimensões de temperatura/comprimento enquanto que $\mathcal{H}_i$ é adimensional.

Desta forma, o sistema de equações (4.57)-(4.60) pode ser escrito como:

$$3(2\kappa+1) H_{<il>l} - 10\kappa Q_i^T + 10(2\kappa^2 + 2\kappa + 1) Q_i^R + 5\sqrt{\pi}(\kappa+1) H_i^w = -\frac{45}{8}(\kappa+1)^2 \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.64)$$

$$15\kappa H_{<il>l} + 6(17\kappa+4) Q_i^T - 50\kappa Q_i^R = -\frac{225}{8}(\kappa+1)^2 \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.65)$$

$$3\sqrt{\pi}\kappa H_{<il>l} - 4\sqrt{\pi}\kappa Q_i^R + 48(\kappa+1) H_i^w = \frac{9}{2}(\kappa+1) \varepsilon_{ilm} H_l^w \mathcal{H}_m, \quad (4.66)$$

$$\begin{aligned}
& 5\sqrt{\kappa}(\kappa+1) \left(\delta_{ik} H_j^w + \delta_{jk} H_i^w - \frac{2}{3} \delta_{ij} H_k^w \right) + 4(2\kappa+1) \delta_{ij} H_{<kl>l} \\
& - (11\kappa+3) (\delta_{ik} H_{<jl>l} + \delta_{jk} H_{<il>l}) - 2(20\kappa^2+16\kappa+11) H_{<ij>k} - (\kappa+3) (H_{<ik>j} + H_{<jk>i}) \\
& - 4\kappa \left(\delta_{ik} Q_j^T + \delta_{jk} Q_i^T - \frac{2}{3} \delta_{ij} Q_k^T \right) - 4(2\kappa+1) \left(\delta_{ik} Q_j^R + \delta_{jk} Q_i^R - \frac{2}{3} \delta_{ij} Q_k^R \right) \\
& = \frac{15}{2} (\kappa+1)^2 (\varepsilon_{pjr} H_{<pi>k} \mathcal{H}_r + \varepsilon_{pir} H_{<pj>k} \mathcal{H}_r) .
\end{aligned} \tag{4.67}$$

A solução deste sistema de equações para a condutividade térmica reduzida

$$Q_i(\mathcal{H}) = Q_i^T(\mathcal{H}) + Q_i^R(\mathcal{H}) , \tag{4.68}$$

nos permitirá o cálculo do coeficiente de condutividade térmica adimensional $\lambda_{ij}(\mathcal{H})$ através da lei de Fourier generalizada

$$Q_i(\mathcal{H}) = -\lambda_{ij}(\mathcal{H}) \frac{\partial T}{\partial x_j} , \tag{4.69}$$

com o tensor condutividade térmica dado por

$$\lambda'_{ij}(\mathcal{H}) = \frac{1}{a^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m} \right)^{1/2} \lambda_{ij}(\mathcal{H}) . \tag{4.70}$$

Na resolução do sistema de equações (4.64) a (4.67) vamos analisar separadamente a influência de cada um dos campos: $H_i^w(\mathbf{x}, t)$, também denominado vetor de Waldmann [50], e do tensor $H_{<ij>k}(\mathbf{x}, t)$ sobre o tensor condutividade térmica λ_{ij} . Consideremos inicialmente, a solução mais simples em que ambos, H_i^w e $H_{<ij>k}$, são nulos.

4.5.1 A Solução de Pidduck para o Coeficiente de Condutividade Térmica

Se considerarmos somente os campos $Q_i^T(\mathbf{x}, t)$ e $Q_i^R(\mathbf{x}, t)$, o sistema de equações (4.64) a (4.67) se reduz a

$$-10\kappa Q_i^T + 10(2\kappa^2 + 2\kappa + 1) Q_i^R = -\frac{45}{8} (\kappa+1)^2 \frac{\partial T}{\partial x_i} , \tag{4.71}$$

$$6(17\kappa + 4) Q_i^T - 50\kappa Q_i^R = -\frac{225}{8} (\kappa+1)^2 \frac{\partial T}{\partial x_i} , \tag{4.72}$$

com soluções

$$Q_i^T = -\frac{225}{16} \frac{(\kappa + 1)^2 (2\kappa + 1)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.73)$$

$$Q_i^R = -\frac{9}{4} \frac{(\kappa + 1)^2 (19\kappa + 3)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.74)$$

Portanto,

$$Q_i = Q_i^T + Q_i^R = -\frac{9}{16} \frac{(\kappa + 1)^2 (50\kappa^2 + 151\kappa + 37)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)} \frac{\partial T}{\partial x_i}. \quad (4.75)$$

De acordo com as equações (4.69), (4.73) e (4.74) o coeficiente de condutividade térmica translacional é dado por

$$\lambda_0^T = \frac{225}{16} \frac{(\kappa + 1)^2 (2\kappa + 1)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)}, \quad (4.76)$$

e o coeficiente de condutividade térmica rotacional por

$$\lambda_0^R = \frac{9}{4} \frac{(\kappa + 1)^2 (19\kappa + 3)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)}. \quad (4.77)$$

Assim, através da equação (4.70), o coeficiente de condutividade térmica do gás $\lambda'_0 = \lambda_0'^T + \lambda_0'^R$ é dado por

$$\lambda'_0 = \frac{9}{16} \frac{1}{a^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2 (50\kappa^2 + 151\kappa + 37)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)}, \quad (4.78)$$

que é o resultado obtido anteriormente por Pidduck [39].

Notemos que, com esta escolha para os campos, o coeficiente de condutividade térmica é isotrópico e independente do campo magnético aplicado $\mathcal{H}$. Este fato confirma a previsão de Waldmann [59] de que pelo menos uma polarização em Ω é necessária a fim de que o coeficiente de condutividade de um gás poliatômico apresente uma dependência com o campo magnético aplicado.

Na próxima seção analisaremos a influência do campo $H_i^w(\mathbf{x}, t)$ sobre o coeficiente de condutividade térmica do gás.

4.5.2 Campo $H_i^w(\mathbf{x}, t)$ e Coeficientes de Condutividade Térmica

Vamos analisar a influência da polarização $\varepsilon_{ijk}\Omega_j C_k$ sobre os coeficientes de condutividade térmica, através do campo básico $H_i^w(\mathbf{x}, t)$ o qual é definido segundo as equações (4.16) e

(4.61)₁, por

$$H_i^w(x, t) = \frac{\sqrt{\pi}a}{k} \int I \varepsilon_{ijk} \Omega_j C_k f dc d\omega. \quad (4.79)$$

Para os campos $Q_i^T(x, t)$, $Q_i^R(x, t)$ e $H_i^w(x, t)$ o sistema de equações (4.64) a (4.67) é escrito como

$$a_1 H_i^w + a_2 Q_i^T + a_3 Q_i^R = a_4 \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.80)$$

$$b_1 Q_i^T + b_2 Q_i^R = b_3 \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.81)$$

$$c_1 H_i^w + c_2 Q_i^R = c_3 \varepsilon_{ilm} H_l^w \mathcal{H}_m, \quad (4.82)$$

onde:

$$a_1 = 5\sqrt{\pi}(\kappa + 1), \quad a_2 = -10\kappa, \quad a_3 = 10(2\kappa^2 + 2\kappa + 1), \quad a_4 = -\frac{45}{8}(\kappa + 1)^2, \quad (4.83)$$

$$b_1 = 6(17\kappa + 4), \quad b_2 = -50\kappa, \quad b_3 = -\frac{225}{8}(\kappa + 1)^2, \quad (4.84)$$

$$c_1 = 48(\kappa + 1), \quad c_2 = -4\sqrt{\pi}\kappa, \quad c_3 = \frac{9}{2}(\kappa + 1). \quad (4.85)$$

Das equações (4.80) e (4.81) obtemos para o fluxo de calor rotacional reduzido:

$$Q_i^R = \frac{(a_4 b_1 - a_2 b_3)}{(a_3 b_1 - a_2 b_2)} \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{a_1 b_1}{(a_3 b_1 - a_2 b_2)} H_i^w, \quad (4.86)$$

de modo que a equação (4.82) pode ser escrita como

$$(\alpha_1 \delta_{il} + \varepsilon_{ilm} \mathcal{H}_m) H_l^w = \alpha_2 \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.87)$$

onde introduzimos

$$\alpha_1 = \frac{a_1 b_1 c_2}{c_3 (a_3 b_1 - a_2 b_2)} - \frac{c_1}{c_3}, \quad (4.88)$$

$$\alpha_2 = \frac{c_2 (a_4 b_1 - a_2 b_3)}{c_3 (a_3 b_1 - a_2 b_2)}. \quad (4.89)$$

Para obtermos H_i^w da equação (4.87) empregaremos o teorema de Cayley-Hamilton (veja apêndice B). O lado esquerdo desta equação tem a forma $S_{pi} = (\alpha_1 \delta_{pi} + \varepsilon_{pim} \mathcal{H}_m) H_i$; assim, vamos multiplicá-lo pelo tensor

$$(\mathbf{S}^{-1})_{ip} = \frac{(\alpha_1^2 \delta_{ip} - \alpha_1 \varepsilon_{ipk} \mathcal{H}_k + \mathcal{H}_i \mathcal{H}_p)}{\alpha_1 (\alpha_1^2 + \mathcal{H}^2)}, \quad (4.90)$$

e, obtemos que

$$H_i^w = \frac{\alpha_2 (\alpha_1^2 \delta_{ip} - \alpha_1 \varepsilon_{ipk} \mathcal{H}_k + \mathcal{H}_i \mathcal{H}_p)}{\alpha_1 (\alpha_1^2 + \mathcal{H}^2)} \frac{\partial T}{\partial x_p}. \quad (4.91)$$

Das equações (4.81), (4.86) e (4.91) resulta que o fluxo de calor reduzido $Q_i = Q_i^T + Q_i^R$, é dado por

$$Q_i = [\beta_1 \delta_{ij} + \beta_2 (\alpha_1 \varepsilon_{ijk} \mathcal{H}_k - \mathcal{H}_i \mathcal{H}_j)] \frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad (4.92)$$

onde introduzimos

$$\beta_1(\mathcal{H}) = \frac{b_3}{b_1} + \frac{(b_1 - b_2)}{b_1 (a_3 b_1 - a_2 b_2)} \left[(a_4 b_1 - a_2 b_3) - \frac{a_1 b_1 \alpha_1 \alpha_2}{(\alpha_1^2 + \mathcal{H}^2)} \right] \quad (4.93)$$

e

$$\beta_2(\mathcal{H}) = \frac{a_1 \alpha_2 (b_1 - b_2)}{\alpha_1 (\alpha_1^2 + \mathcal{H}^2) (a_3 b_1 - a_2 b_2)}. \quad (4.94)$$

De acordo com a lei de Fourier generalizada (4.69) e através da equação (4.92), o tensor condutividade térmica reduzido é dado por

$$\lambda_{ij}(\mathcal{H}) = -[\beta_1 \delta_{ij} + \beta_2 (\alpha_1 \varepsilon_{ijk} \mathcal{H}_k - \mathcal{H}_i \mathcal{H}_j)]. \quad (4.95)$$

Na ausência de campo magnético o coeficiente de condutividade térmica $\lambda_{ij}(0)$ é isotrópico e dado por

$$\lambda_{ij}(0) = -\beta_1(0) \delta_{ij} = \lambda_0 \delta_{ij}, \quad (4.96)$$

onde o escalar

$$\lambda_0 = \frac{3}{16} \frac{(\kappa + 1)^2 [24(50\kappa^2 + 151\kappa + 37) + 25\pi\kappa]}{[8(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12) + \pi\kappa(17\kappa + 4)]}. \quad (4.97)$$

é obtido da equação (4.93). Assim, com a equação (4.78), podemos escrever para o coeficiente de condutividade térmica para $\mathcal{H} = 0$:

$$\lambda'_0 = \frac{3}{16a^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2 [24(50\kappa^2 + 151\kappa + 37) + 25\pi\kappa]}{[8(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12) + \pi\kappa(17\kappa + 4)]}. \quad (4.98)$$

Figura 4.1: Os coeficientes de condutividade térmica: (a) paralelo, (b) perpendicular e (c) transversal.

o qual apresenta termos adicionais em relação ao coeficiente de condutividade térmica dado pela equação (4.78).

Sem perda de generalidade, consideremos em seguida, o campo magnético $\mathcal{H}$ coincidente com a direção x de um sistema de coordenadas cartesianas com a origem fixada em algum ponto do gás. Para o tensor condutividade térmica, a partir da equação (4.95), temos a seguinte representação cartesiana [60]:

$$(\lambda)_{ij} = \begin{pmatrix} \lambda_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{yy} & \lambda_{yz} \\ 0 & -\lambda_{yz} & \lambda_{yy} \end{pmatrix} \quad (4.99)$$

onde

$$\lambda_{xx} = -(\beta_1 - \beta_2 \mathcal{H}^2), \quad (4.100)$$

$$\lambda_{yy} = \lambda_{zz} = -\beta_1, \quad (4.101)$$

$$\lambda_{yz} = -\lambda_{zy} = -\alpha_1 \beta_2 \mathcal{H}. \quad (4.102)$$

Vamos introduzir os coeficientes de condutividade térmica paralelo ($\lambda_{||}$), perpendicular ($\lambda_{\perp}$) e transversal (λ_{tr}). Os coeficientes $\lambda_{||}$ e $\lambda_{\perp}$ são obtidos pela medida do fluxo de calor na direção do gradiente de temperatura ∇T , com o campo magnético $\mathcal{H}$ aplicado respectivamente, nas direções paralela e perpendicular a ∇T . O coeficiente λ_{tr} é obtido medindo-se o fluxo de calor na direção que é mutuamente perpendicular (transversal) a ∇T e $\mathcal{H}$. Assim, na fig 4.1 temos: em (a) $q_x = -\lambda_{||} \frac{\partial T}{\partial x}$, em (b) $q_y = -\lambda_{\perp} \frac{\partial T}{\partial y}$ e em (c) $q_z = -\lambda_{tr} \frac{\partial T}{\partial y}$.

Deste modo, a representação da equação (4.99), torna-se

$$(\lambda)_{ij} = \begin{pmatrix} \lambda_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{\perp} & \lambda_{tr} \\ 0 & -\lambda_{tr} & \lambda_{\perp} \end{pmatrix} \quad (4.103)$$

onde as três componentes independentes do tensor condutividade térmica, são dadas por

$$\lambda_{\parallel}(\mathcal{H}) = \lambda_{xx} = -(\beta_1 - \beta_2 \mathcal{H}^2), \quad (4.104)$$

$$\lambda_{\perp}(\mathcal{H}) = \lambda_{yy} = \lambda_{zz} = -\beta_1, \quad (4.105)$$

$$\lambda_{tr}(\mathcal{H}) = \lambda_{yz} = -\lambda_{zy} = -\alpha_1 \beta_2 \mathcal{H} \quad (4.106)$$

Para $\mathcal{H} = 0$, temos: $\lambda_{\parallel}(0) = \lambda_{\perp}(0) = \lambda_0$ e $\lambda_{tr}(0) = 0$, com λ_0 dado pela equação (4.97); assim, da equação (4.103) decorre que

$$\lambda_0 = \frac{1}{3} \lambda_{rr}(0) = \frac{1}{3} [\lambda_{\parallel}(0) + 2\lambda_{\perp}(0)]. \quad (4.107)$$

Estamos interessados em analisar as variações relativas dos coeficientes de condutividade térmica dependente do campo magnético externo $\mathcal{H}$, isto é, na forma

$$\frac{\Delta \lambda_{ij}(\mathcal{H})}{\lambda_0} = \frac{\lambda_{ij}(\mathcal{H}) - \lambda_0 \delta_{ij}}{\lambda_0}. \quad (4.108)$$

Portanto, das equações (4.104) e (4.105) temos, para o coeficiente de condutividade térmica paralelo

$$\frac{\Delta \lambda_{\parallel}(\mathcal{H})}{\lambda_0} = -\frac{\beta_1(\mathcal{H}) - \mathcal{H}^2 \beta_2(\mathcal{H}) + \lambda_0}{\lambda_0}, \quad (4.109)$$

e, para o coeficiente de condutividade térmica perpendicular

$$\frac{\Delta \lambda_{\perp}(\mathcal{H})}{\lambda_0} = -\frac{\beta_1(\mathcal{H}) + \lambda_0}{\lambda_0}. \quad (4.110)$$

Para o coeficiente de condutividade térmica transversal verificamos, da equação (4.106), que $\lambda_{tr}(0) = 0$; assim, para este coeficiente nos interessa a variação relativa

$$\frac{\lambda_{tr}(\mathcal{H})}{\lambda_0} = -\frac{\alpha_1 \mathcal{H} \beta_2(\mathcal{H})}{\lambda_0}, \quad (4.111)$$

com λ_0 é dado pela equação (4.97).

Com a substituição das equações (4.93), (4.94) e (4.97) na (4.109), obtemos

Figura 4.2: Variações relativas do coeficiente de condutividade térmica perpendicular

$$\frac{\Delta\lambda_{\parallel}(\mathcal{H})}{\lambda_0} = 0, \quad (4.112)$$

Portanto, neste modelo onde consideramos somente a polarização $\varepsilon_{ijk}\Omega_j C_k$ o coeficiente de condutividade térmica na direção do campo magnético aplicado não é afetado pelo campo. No entanto, dados experimentais [16] mostram que esta dependência existe de modo que o modelo empregado não é completamente adequado.

As variações relativas representadas pelas equações (4.110) e (4.111) são mostradas, respectivamente, nas figuras 4.2 e 4.3, para alguns valores do momento de inércia adimensional $\kappa = \frac{4I}{ma^2}$, as quais são da ordem de 1,0%. No entanto, como o modelo molecular de esferas rugosas superestima os valores para os coeficientes de transporte a contribuição do campo $h_i(\mathbf{x}, t)$ deve ser, na verdade, muito menor [53].

Desta forma, somente a polarização representada pelo vetor de Waldmann $H_i^w(\mathbf{x}, t)$ não é suficiente para descrever os coeficientes de condutividade térmica para um gás poliatômico sob um campo magnético aplicado.

Na próxima seção discutiremos a influência da polarização $\Omega_{<i}\Omega_{j>k}C_k$, representada pelo tensor $H_{<ij>k}(\mathbf{x}, t)$, sobre estes coeficientes, a qual mostrar-se-á mais realista diante dos dados experimentais.

Figura 4.3: Variações relativas do coeficiente de condutividade térmica transversal

4.5.3 Campo $H_{\langle ij \rangle k}(x, t)$ e Coeficientes de Condutividade Térmica

Consideremos em seguida, a influência da polarização $\Omega_i \Omega_j C_k$ sobre os coeficientes de condutividade térmica através do campo $H_{\langle ij \rangle k}(x, t)$, definido segundo as equações (4.17) e (4.61)₂, por

$$H_{\langle ij \rangle k} = \frac{\sqrt{\pi} a^2 T}{m} \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \int I \Omega_i \Omega_j C_k f dc d\omega. \quad (4.113)$$

Para os campos $Q_i^T(x, t)$, $Q_i^R(x, t)$ e $H_{\langle ij \rangle k}(x, t)$ o sistema de equações (4.64) a (4.67) se reduz a

$$A_1 H_{\langle il \rangle l} + A_2 Q_i^T + A_3 Q_i^R = A_4 \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.114)$$

$$B_1 H_{\langle il \rangle l} + B_2 Q_i^T + B_3 Q_i^R = B_4 \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.115)$$

$$\begin{aligned} & [D_1 \delta_{ij} \delta_{pk} - D_2 (\delta_{ik} \delta_{pj} + \delta_{jk} \delta_{ip})] H_{\langle ip \rangle l} - D_3 H_{\langle ij \rangle k} - D_4 (H_{\langle ik \rangle j} + H_{\langle jk \rangle i}) \\ & - D_5 \left(\delta_{ik} \delta_{pj} + \delta_{jk} \delta_{ip} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kp} \right) Q_p^T + D_6 \left(\delta_{ik} \delta_{js} + \delta_{jk} \delta_{is} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{ks} \right) Q_s^R \end{aligned}$$

$$= D_7 (\delta_{il} \varepsilon_{pjr} + \delta_{jl} \varepsilon_{pir}) H_{\langle pl \rangle k} \mathcal{H}_r, \quad (4.116)$$

onde introduzimos os coeficientes

$$A_1 = 3(2\kappa + 1), \quad A_2 = -10\kappa, \quad A_3 = 10(2\kappa^2 + 2\kappa + 1), \quad A_4 = -\frac{45}{8}(\kappa + 1)^2, \quad (4.117)$$

$$B_1 = 15\kappa, \quad B_2 = 6(17\kappa + 4), \quad B_3 = -50\kappa, \quad B_4 = -\frac{225}{8}(\kappa + 1)^2, \quad (4.118)$$

$$\begin{aligned} D_1 &= 4(2\kappa + 1), \quad D_2 = 11\kappa + 3, \quad D_3 = 2(20\kappa^2 + 16\kappa + 11), \quad D_4 = \kappa + 3, \\ D_5 &= 4\kappa, \quad D_6 = -4(2\kappa + 1), \quad D_7 = \frac{15}{2}(\kappa + 1)^2. \end{aligned} \quad (4.119)$$

Nosso objetivo é resolver o sistema de equações (4.114) a (4.116) para os campos $Q_i^R(\mathcal{H})$ e $Q_i^T(\mathcal{H})$, de modo a obter os coeficientes de condutividade térmica λ_{ij} através das equações (4.68) e (4.69).

O procedimento que empregaremos consiste em resolver primeiramente o sistema (4.114) a (4.116) para $\mathcal{H} = 0$ e então, após subtrair do sistema original as equações de campo nulo, resolver o sistema de equações dependentes do campo magnético [51]. Para isso, vamos escrever os campos na forma

$$H_{\langle ij \rangle k}(\mathcal{H}) = H_{\langle ij \rangle k}^{(0)} + H_{\langle ij \rangle k}^{(1)}(\mathcal{H}), \quad (4.120)$$

$$Q_i^T(\mathcal{H}) = Q_i^{T(0)} + Q_i^{T(1)}(\mathcal{H}), \quad (4.121)$$

$$Q_i^R(\mathcal{H}) = Q_i^{R(0)} + Q_i^{R(1)}(\mathcal{H}), \quad (4.122)$$

sendo que

$$H_{\langle ij \rangle k}^{(1)}(0) = 0, \quad (4.123)$$

$$Q_i^{T(1)}(0) = 0 \quad \text{e} \quad Q_i^{R(1)}(0) = 0. \quad (4.124)$$

4.5.3.1 Coeficiente de Condutividade Térmica para Campo Magnético Nulo

Com o objetivo de resolver o sistema de equações (4.114) a (4.116) vamos inicialmente, obter a solução deste sistema para $\mathcal{H} = 0$. Assim, temos

$$A_1 H_{<il>l}^{(0)} + A_2 Q_i^{T(0)} + A_3 Q_i^{R(0)} = A_4 \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.125)$$

$$B_1 H_{<il>l}^{(0)} + B_2 Q_i^{T(0)} + B_3 Q_i^{R(0)} = B_4 \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.126)$$

$$\begin{aligned} & [D_1 \delta_{ij} \delta_{pk} - D_2 (\delta_{ik} \delta_{pj} + \delta_{jk} \delta_{ip})] H_{<pl>l}^{(0)} - D_3 H_{<ij>k}^{(0)} - D_4 (H_{<ik>j}^{(0)} + H_{<jk>i}^{(0)}) - \\ & D_5 \left(\delta_{ik} \delta_{jp} + \delta_{jk} \delta_{ip} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kp} \right) Q_p^{T(0)} + D_6 \left(\delta_{ik} \delta_{js} + \delta_{jk} \delta_{is} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{ks} \right) Q_s^{R(0)} = 0. \end{aligned} \quad (4.127)$$

Resolvendo este sistema de equações para $Q_i^{T(0)}$ e $Q_i^{R(0)}$, resulta para o fluxo de calor translacional reduzido

$$Q_i^{T(0)} = E_1 H_{<il>l}^{(0)} + E_3 \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (4.128)$$

e, para o fluxo de calor rotacional reduzido

$$Q_i^{R(0)} = E_2 H_{<il>l}^{(0)} + E_4 \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.129)$$

onde introduzimos os coeficientes

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{A_3 B_1 - A_1 B_3}{A_2 B_3 - A_3 B_2}, & E_3 &= \frac{A_4 B_3 - A_3 B_4}{A_2 B_3 - A_3 B_2}, \\ E_2 &= \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{A_2 B_3 - A_3 B_2}, & E_4 &= \frac{A_2 B_4 - A_4 B_2}{A_2 B_3 - A_3 B_2}. \end{aligned} \quad (4.130)$$

Consideremos o vetor $H_{<il>l}^{(0)}$ proporcional ao gradiente de temperatura, ou seja

$$H_{<il>l}^{(0)} = \frac{10}{3} \beta_1 \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.131)$$

onde β_1 é um parâmetro a determinar e independente do campo magnético $\mathcal{H}$. Esta hipótese será justificada na seção seguinte [veja a equação (4.150)].

Para determinar β_1 vamos multiplicar a equação (4.127) por δ_{jk} e na equação resultante, substituímos as equações (4.128) e (4.129); obtemos, então

$$\left(D_1 - 4D_2 - D_3 - D_4 - \frac{10}{3} D_5 E_1 + \frac{10}{3} E_2 D_6 \right) H_{<il>l}^{(0)} = \frac{10}{3} (D_5 E_3 - D_6 E_4) \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (4.132)$$

e, comparando com a equação (4.131), concluímos que

$$\beta_1 = \frac{D_5 E_3 - D_6 E_4}{D_1 - 4D_2 - D_3 - D_4 - \frac{10}{3} (D_5 E_1 - E_2 D_6)}. \quad (4.133)$$

Desta forma, os fluxos de calor reduzidos podem ser escritos, através das equações (4.128) e (4.129), como

$$Q_i^{T(0)} = \left(E_3 + \frac{10}{3} E_1 \beta_1 \right) \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.134)$$

e

$$Q_i^{R(0)} = \left(E_4 + \frac{10}{3} E_2 \beta_1 \right) \frac{\partial T}{\partial x_i}. \quad (4.135)$$

As duas últimas equações expressam a lei de Fourier $Q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i}$, para os fluxos de calor reduzidos translacional e rotacional, respectivamente.

Através das equações (4.117) a (4.119), (4.130) e (4.133) a (4.135) podemos escrever para o coeficiente de condutividade térmica translacional reduzido

$$\lambda_0^T = \frac{75}{16} \frac{(\kappa + 1)^3 (80\kappa^2 + 98\kappa + 29)}{(1360\kappa^4 + 2266\kappa^3 + 1707\kappa^2 + 853\kappa + 116)}, \quad (4.136)$$

para o coeficiente de condutividade térmica rotacional reduzido

$$\lambda_0^R = \frac{3}{4} \frac{(760\kappa^4 + 2216\kappa^3 + 2315\kappa^2 + 958\kappa + 99)}{(1360\kappa^4 + 2260\kappa^3 + 1707\kappa^2 + 853\kappa + 116)}, \quad (4.137)$$

de modo que o coeficiente de condutividade térmica reduzido é dado por

$$\lambda_0 = \lambda_0^T + \lambda_0^R = \frac{3}{16} \frac{(\kappa + 1)^2 (2000\kappa^4 + 9490\kappa^3 + 13449\kappa^2 + 7336\kappa + 1121)}{(1360\kappa^5 + 3626\kappa^4 + 3973\kappa^3 + 2560\kappa^2 + 969\kappa + 116)}. \quad (4.138)$$

Portanto, o coeficiente de condutividade térmica para o gás poliatômico pode ser escrito, através das equações (4.70) e (4.138), como

$$\lambda'_0 = \frac{3}{16} \frac{1}{a^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2 (2000\kappa^4 + 9490\kappa^3 + 13449\kappa^2 + 7336\kappa + 1121)}{(1360\kappa^5 + 3626\kappa^4 + 3973\kappa^3 + 2560\kappa^2 + 969\kappa + 116)}. \quad (4.139)$$

Este resultado foi obtido anteriormente por Dahler e colaboradores [61].

4.5.3.2. Influência do Campo Magnético Aplicado nos Coeficientes Condutividade Térmica

Conforme já observamos na seção 4.5.2, sob a ação de um campo magnético externo um gás poliatômico torna-se anisotrópico, de modo que há três coeficientes independentes de condutividade térmica para o gás.

Nesta seção vamos considerar a influência da polarização $\Omega_{<i>j>k} C_k$ através do campo básico $H_{<i>j>k}$, definido pela equação (4.113) e que satisfaz ao sistema de equações (4.114) a (4.116), sobre os coeficientes de condutividade térmica. Na ausência de campo magnético externo o gás é isotrópico com o coeficiente da condutividade térmica dado pela equação (4.139).

Se subtrairmos as equações para campo nulo (4.125) a (4.127) das equações correspondentes (4.114) a (4.116) e, tendo em conta as equações (4.120) a (4.122), obtemos

$$A_1 H_{<il>l}^{(1)} + A_2 Q_i^{T(1)} + A_3 Q_i^{R(1)} = 0, \quad (4.140)$$

$$B_1 H_{<il>l}^{(1)} + B_2 Q_i^{T(1)} + B_3 Q_i^{R(1)} = 0, \quad (4.141)$$

$$\begin{aligned} & [D_1 \delta_{ij} \delta_{pk} - D_2 (\delta_{ik} \delta_{pj} + \delta_{jk} \delta_{ip})] H_{<pl>l}^{(1)} - D_3 H_{<ij>k}^{(1)} - D_4 (H_{<ik>j}^{(1)} + H_{<jk>i}^{(1)}) \\ & - D_5 \left(\delta_{ik} \delta_{jp} + \delta_{jk} \delta_{ip} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kp} \right) Q_p^{T(1)} + D_6 \left(\delta_{ik} \delta_{js} + \delta_{jk} \delta_{is} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{ks} \right) Q_s^{R(1)} \\ & = D_7 (\varepsilon_{pjr} \delta_{il} + \varepsilon_{pir} \delta_{jl}) (H_{<pl>k}^{(0)} + H_{<pl>k}^{(1)}) \mathcal{H}_r, \end{aligned} \quad (4.142)$$

com os coeficientes A_i , B_i e D_i dados pelas equações (4.117) a (4.119).

Resolvendo as duas primeiras equações deste sistema para $Q_i^{T(1)}$ e $Q_i^{R(1)}$, obtemos

$$Q_i^{T(1)} = E_1 H_{<il>l}^{(1)} \quad (4.143)$$

e

$$Q_i^{R(1)} = E_2 H_{<il>l}^{(1)}, \quad (4.144)$$

que representam, respectivamente, os fluxos de calor reduzidos translacional e rotacional dependentes do campo magnético. E_1 e E_2 são definidos pelas equações (4.130)_{1,2}.

A comparação das duas últimas equações com a (4.69) indica que para determinarmos o vetor fluxo de calor dependente do campo magnético

$$Q_i^{(1)} = Q_i^{T(1)} + Q_i^{R(1)} = (E_1 + E_2) H_{<il>l}^{(1)}, \quad (4.145)$$

e em consequência, os coeficientes de condutividade térmica, devemos obter o vetor $H_{<il>l}$ como função do campo magnético reduzido $\mathcal{H}$ e do gradiente de temperatura ∇T . Este vetor decorre da contração de dois índices do tensor $H_{<ij>k}$, o qual deve ser determinado a partir da equação (4.142).

Substituindo as equações (4.143) e (4.144) na (4.142) e rearranjando os termos, obtemos

$$\left[D_1 \delta_{ij} \delta_{pk} - D_2 (\delta_{ik} \delta_{pj} + \delta_{jk} \delta_{ip}) + (E_2 D_6 - E_1 D_5) \left(\delta_{ik} \delta_{jp} + \delta_{jk} \delta_{ip} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kp} \right) \right] H_{\langle pl \rangle i}^{(1)} - D_3 H_{\langle ij \rangle k}^{(1)} - D_4 (H_{\langle ik \rangle j}^{(1)} + H_{\langle jk \rangle i}^{(1)}) = D_7 (\delta_{il} \varepsilon_{pjr} + \delta_{jl} \varepsilon_{pir}) \mathcal{H}_r (H_{\langle pl \rangle k}^{(0)} + H_{\langle pl \rangle k}^{(1)}), \quad (4.146)$$

que é uma equação tensorial para as componentes do tensor

$$H_{\langle ij \rangle k} = H_{\langle ij \rangle k}^{(0)} + H_{\langle ij \rangle k}^{(1)}. \quad (4.147)$$

onde $H_{\langle ij \rangle k}^{(1)}(0) = 0$.

Um tensor de terceira ordem $H_{\langle pl \rangle m}$, simétrico e sem traço nos dois primeiros índices, dependente do campo magnético $\mathcal{H}^1$ e do gradiente de temperatura ∇T , tem a seguinte representação (veja apêndice B):

$$\begin{aligned} H_{\langle pl \rangle m} &= H_{\langle pl \rangle m}^{(0)} + H_{\langle pl \rangle m}^{(1)} = \left[\beta_1 \left(\delta_{pm} \delta_{ls} + \delta_{ps} \delta_{lm} - \frac{2}{3} \delta_{pl} \delta_{ms} \right) \right. \\ &+ \beta_2 \left(\delta_{pm} \varepsilon_{lsq} \mathcal{H}_q + \delta_{lm} \varepsilon_{psq} \mathcal{H}_q - \frac{2}{3} \delta_{pl} \varepsilon_{msq} \mathcal{H}_q \right) + \beta_3 \left(\delta_{ps} \varepsilon_{lmq} \mathcal{H}_q + \delta_{ls} \varepsilon_{pmq} \mathcal{H}_q - \frac{2}{3} \delta_{pl} \varepsilon_{smq} \mathcal{H}_q \right) \\ &+ \beta_4 \left(\delta_{pm} \mathcal{H}_l \mathcal{H}_s + \delta_{lm} \mathcal{H}_p \mathcal{H}_s - \frac{2}{3} \delta_{pl} \mathcal{H}_m \mathcal{H}_s \right) + \beta_5 \left(\delta_{ps} \mathcal{H}_l \mathcal{H}_m + \delta_{ls} \mathcal{H}_p \mathcal{H}_m - \frac{2}{3} \delta_{pl} \mathcal{H}_m \mathcal{H}_s \right) \\ &+ \beta_6 \left(\delta_{ms} \mathcal{H}_p \mathcal{H}_l - \frac{1}{3} \delta_{pl} \delta_{ms} \mathcal{H}^2 \right) + \beta_7 (\varepsilon_{pmq} \mathcal{H}_q \mathcal{H}_l + \varepsilon_{lmq} \mathcal{H}_q \mathcal{H}_p) \mathcal{H}_s \\ &+ \beta_8 (\varepsilon_{psq} \mathcal{H}_l + \varepsilon_{lsq} \mathcal{H}_p) \mathcal{H}_q \mathcal{H}_m + \beta_9 \left(\mathcal{H}_p \mathcal{H}_l \mathcal{H}_m \mathcal{H}_s - \frac{1}{3} \delta_{pl} \mathcal{H}^2 \mathcal{H}_m \mathcal{H}_s \right) \\ &\left. + \beta_{10} \left(\delta_{pm} \delta_{ls} + \delta_{ps} \delta_{lm} - \frac{2}{3} \delta_{pl} \delta_{ms} \right) \right] \frac{\partial T}{\partial x_s}. \end{aligned} \quad (4.148)$$

Nesta representação os coeficientes β_i , $i = 2, 3, \dots, 10$ são funções de potências de $\mathcal{H}^2$ enquanto que o coeficiente β_1 independe do campo magnético. De fato, para $\mathcal{H} = 0$ a equação (4.147) se reduz a:

$$H_{\langle pl \rangle m}^{(0)} = \beta_1 \left(\delta_{pm} \delta_{ls} + \delta_{ps} \delta_{lm} - \frac{2}{3} \delta_{pl} \delta_{ms} \right) \frac{\partial T}{\partial x_s}, \quad (4.149)$$

que é a representação para o tensor $H_{\langle pl \rangle m}^{(0)}$ o qual depende, somente, do gradiente de temperatura ∇T .

Além disso, se multiplicarmos a equação anterior por δ_{lm} , obtemos

¹Na verdade, o tensor $H_{\langle pl \rangle m}$ depende do campo magnético através do tensor antissimétrico $B_{ij} = \varepsilon_{ijk} \mathcal{H}_k$ (veja apêndice B).

$$H_{\langle pl \rangle l}^{(0)} = \frac{10}{3} \beta_1 \frac{\partial T}{\partial x_p} \quad (4.150)$$

que é a equação (4.131) empregada na seção 4.5.3.1. O coeficiente β_1 está, portanto, determinado através da equação (4.133).

Vamos reescrever o tensor $H_{\langle pl \rangle m}$ na forma

$$H_{\langle pl \rangle m} = t_{\langle pl \rangle m q} \frac{\partial T}{\partial x_q} = \left(t_{\langle pl \rangle m q}^{(0)} + t_{\langle pl \rangle m q}^{(1)} \right) \frac{\partial T}{\partial x_q}, \quad (4.151)$$

onde, das equações (4.148) e (4.149), temos

$$t_{\langle pl \rangle m q}^{(0)} = \beta_1 \left(\delta_{pm} \delta_{lq} + \delta_{pq} \delta_{lm} - \frac{2}{3} \delta_{pl} \delta_{mq} \right) \quad (4.152)$$

e,

$$\begin{aligned} t_{\langle pl \rangle m q}^{(1)} = & \left[\beta_2 \left(\delta_{pm} \varepsilon_{lqr} \mathcal{H}_r + \delta_{lm} \varepsilon_{pqr} \mathcal{H}_r - \frac{2}{3} \delta_{pl} \varepsilon_{mqr} \mathcal{H}_r \right) \right. \\ & + \beta_3 \left(\delta_{pq} \varepsilon_{lmr} \mathcal{H}_r + \delta_{lq} \varepsilon_{pmr} \mathcal{H}_r - \frac{2}{3} \delta_{pl} \varepsilon_{qmr} \mathcal{H}_r \right) + \beta_4 \left(\delta_{pm} \mathcal{H}_l \mathcal{H}_q + \delta_{lm} \mathcal{H}_p \mathcal{H}_q - \frac{2}{3} \delta_{pl} \mathcal{H}_m \mathcal{H}_q \right) \\ & + \beta_5 \left(\delta_{pq} \mathcal{H}_l \mathcal{H}_m + \delta_{lq} \mathcal{H}_p \mathcal{H}_m - \frac{2}{3} \delta_{pl} \mathcal{H}_m \mathcal{H}_q \right) + \beta_6 \left(\delta_{mq} \mathcal{H}_p \mathcal{H}_l - \frac{1}{3} \delta_{pl} \delta_{mq} \mathcal{H}^2 \right) \\ & + \beta_7 \left(\varepsilon_{pmr} \mathcal{H}_r \mathcal{H}_l + \varepsilon_{lmr} \mathcal{H}_r \mathcal{H}_p \right) \mathcal{H}_q + \beta_8 \left(\varepsilon_{pqr} \mathcal{H}_l + \varepsilon_{lqr} \mathcal{H}_p \right) \mathcal{H}_r \mathcal{H}_m \\ & \left. + \beta_9 \left(\mathcal{H}_p \mathcal{H}_l \mathcal{H}_m \mathcal{H}_q - \frac{1}{3} \delta_{pl} \mathcal{H}^2 \mathcal{H}_m \mathcal{H}_q \right) + \beta_{10} \left(\delta_{pm} \delta_{lq} + \delta_{pq} \delta_{lm} - \frac{2}{3} \delta_{pm} \delta_{lq} \right) \right]. \quad (4.153) \end{aligned}$$

Multiplicando a equação (4.146) por δ_{ij} , obtemos a seguinte relação entre coeficientes

$$3D_1 - 2D_2 - 2D_4 = 0, \quad (4.154)$$

a qual pode ser verificada através da equação (4.119).

Com as equações (4.151) e (4.154) podemos escrever a equação tensorial (4.146) como

$$\begin{aligned} E \left(\delta_{ikt} t_{\langle jr \rangle rm}^{(1)} + \delta_{jkt} t_{\langle ir \rangle rm}^{(1)} - \frac{2}{3} \delta_{ij} t_{\langle kr \rangle rm}^{(1)} \right) - D_3 t_{\langle ij \rangle km}^{(1)} - D_4 \left(t_{\langle ik \rangle jm}^{(1)} + t_{\langle jk \rangle im}^{(1)} - \frac{2}{3} \delta_{ij} t_{\langle kr \rangle rm}^{(1)} \right) \\ = D_7 \left[\varepsilon_{rjt} \left(t_{\langle ir \rangle km}^{(0)} + t_{\langle ir \rangle km}^{(1)} \right) \mathcal{H}_t + \varepsilon_{pit} \left(t_{\langle jp \rangle km}^{(0)} + t_{\langle jp \rangle km}^{(1)} \right) \mathcal{H}_t \right], \quad (4.155) \end{aligned}$$

onde definimos

$$E = -E_1 D_5 + E_2 D_6 - D_2. \quad (4.156)$$

Substituindo as equações (4.152) e (4.153) na (4.155), resulta

$$\begin{aligned}
& C_2 \left(\delta_{jk} \varepsilon_{imt} \mathcal{H}_t + \delta_{ik} \varepsilon_{jmt} \mathcal{H}_t - \frac{2}{3} \delta_{ij} \varepsilon_{kmt} \mathcal{H}_t \right) + C_3 \left(\delta_{im} \varepsilon_{jkt} \mathcal{H}_t + \delta_{jm} \varepsilon_{ikt} \mathcal{H}_t - \frac{2}{3} \delta_{ij} \varepsilon_{mkt} \mathcal{H}_t \right) \\
& + C_4 \left(\delta_{jk} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_m + \delta_{ik} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_m - \frac{2}{3} \delta_{ij} \mathcal{H}_m \mathcal{H}_k \right) + C_5 \left(\delta_{im} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k + \delta_{jm} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_k - \frac{2}{3} \delta_{ij} \mathcal{H}_k \mathcal{H}_m \right) \\
& + C_6 \left(\delta_{km} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_j - \frac{1}{3} \mathcal{H}^2 \delta_{ij} \delta_{km} \right) + C_7 \left(\mathcal{H}_j \mathcal{H}_m \varepsilon_{ikt} \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_i \mathcal{H}_m \varepsilon_{jkt} \mathcal{H}_t \right) \\
& + C_8 \left(\mathcal{H}_j \mathcal{H}_k \varepsilon_{imt} \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_i \mathcal{H}_k \varepsilon_{jmt} \mathcal{H}_t \right) + C_9 \left(\mathcal{H}_i \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k \mathcal{H}_m - \frac{1}{3} \mathcal{H}^3 \delta_{ij} \mathcal{H}_k \mathcal{H}_m \right) \\
& + C_{10} \left(\delta_{im} \delta_{jk} + \delta_{ik} \delta_{jm} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{km} \right) - 2D_4 \beta_8 \left(\mathcal{H}_i \mathcal{H}_j \varepsilon_{kmt} \mathcal{H}_t - \frac{1}{3} \mathcal{H}^2 \delta_{ij} \varepsilon_{kmt} \mathcal{H}_t \right) = 0, \quad (4.157)
\end{aligned}$$

com os coeficientes C_i dados por:

$$C_2 = D_7 \beta_1 + \frac{1}{3} (10E - 3D_3 - D_4) \beta_2 + \frac{1}{3} (5E - 2D_4) \beta_3 + E \mathcal{H}^2 \beta_8 + D_7 \beta_{10}, \quad (4.158)$$

$$C_3 = D_7 \beta_1 + (D_4 - D_3) \beta_3 + D_7 \beta_{10}, \quad (4.159)$$

$$\begin{aligned}
C_4 &= 2D_7 \beta_2 + D_7 \beta_3 + \frac{1}{3} (10E - 3D_3 - D_4) \beta_4 + \frac{1}{3} (2D_4 + E) \beta_5 \\
&+ E \beta_6 - D_7 \mathcal{H}^2 \beta_7 + \frac{1}{3} \mathcal{H}^2 (2E + D_4) \beta_9, \quad (4.160)
\end{aligned}$$

$$C_5 = D_7 \beta_2 + 2D_7 \beta_3 - (D_3 + D_4) \beta_5 - D_4 \beta_6 - D_7 \mathcal{H}^2 \beta_8, \quad (4.161)$$

$$C_6 = -2D_7 \beta_2 - 2D_7 \beta_3 - 2D_4 \beta_5 - D_3 \beta_6, \quad (4.162)$$

$$C_7 = D_7 \beta_4 + (D_4 - D_3) \beta_7, \quad (4.163)$$

$$C_8 = D_7 \beta_5 - (D_3 + D_4) \beta_8, \quad (4.164)$$

$$C_9 = 2D_7 \beta_7 + 2D_7 \beta_8 - (D_3 + 2D_4) \beta_9, \quad (4.165)$$

$$\begin{aligned}
C_{10} &= -2D_7 \mathcal{H}^2 \beta_2 - 2D_7 \mathcal{H}^2 \beta_3 + E \mathcal{H}^2 \beta_5 + \frac{1}{3} \mathcal{H}^2 (D_4 - E) \beta_6 \\
&+ \frac{1}{3} (10E - 3D_3 - D_4) \beta_{10}. \quad (4.166)
\end{aligned}$$

Podemos escrever o último termo da equação (4.157) na seguinte forma:

$$\begin{aligned}
& \mathcal{H}_i \mathcal{H}_j \varepsilon_{kmt} \mathcal{H}_t - \frac{1}{3} \mathcal{H}^2 \delta_{ij} \varepsilon_{kmt} \mathcal{H}_t = \\
& = \frac{1}{2} \left\{ \mathcal{H}^2 \left[\delta_{im} \varepsilon_{jkt} \mathcal{H}_t + \delta_{jm} \varepsilon_{ikt} \mathcal{H}_t - \frac{2}{3} \delta_{ij} \varepsilon_{mkt} \mathcal{H}_t \right] \right. \\
& \quad \left. - \mathcal{H}^2 \left[\delta_{jk} \varepsilon_{imt} \mathcal{H}_t + \delta_{ik} \varepsilon_{jmt} \mathcal{H}_t - \frac{2}{3} \delta_{ij} \varepsilon_{kmt} \mathcal{H}_t \right] \right. \\
& \quad \left. + [\mathcal{H}_k \mathcal{H}_j \varepsilon_{imt} \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_k \mathcal{H}_i \varepsilon_{jmt} \mathcal{H}_t] \right. \\
& \quad \left. - [\mathcal{H}_m \mathcal{H}_j \varepsilon_{ikt} \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_i \mathcal{H}_m \varepsilon_{jkt} \mathcal{H}_t] \right\}, \quad (4.167)
\end{aligned}$$

e substituindo esta equação na (4.157), resulta

$$\begin{aligned}
& (C_2 - D_4 \mathcal{H}^2 \beta_8) \left(\delta_{jk} \varepsilon_{imt} \mathcal{H}_t + \delta_{ik} \varepsilon_{jmt} \mathcal{H}_t - \frac{2}{3} \delta_{ij} \varepsilon_{kmt} \mathcal{H}_t \right) \\
& + (C_3 + D_4 \mathcal{H}^2 \beta_8) \left(\delta_{im} \varepsilon_{jkt} \mathcal{H}_t + \delta_{jm} \varepsilon_{ikt} \mathcal{H}_t - \frac{2}{3} \delta_{ij} \varepsilon_{mkt} \mathcal{H}_t \right) \\
& + C_4 \left(\mathcal{H}_i \mathcal{H}_m \delta_{jk} + \mathcal{H}_j \mathcal{H}_m \delta_{ik} - \frac{2}{3} \mathcal{H}_m \mathcal{H}_k \delta_{ij} \right) \\
& + C_5 \left(\mathcal{H}_j \mathcal{H}_k \delta_{im} + \mathcal{H}_i \mathcal{H}_k \delta_{jm} - \frac{2}{3} \mathcal{H}_k \mathcal{H}_m \delta_{ij} \right) \\
& + C_6 \left(\mathcal{H}_i \mathcal{H}_j \delta_{km} - \frac{1}{3} \mathcal{H}^2 \delta_{ij} \delta_{km} \right) \\
& + (C_7 - D_4 \delta_8) (\mathcal{H}_m \mathcal{H}_j \varepsilon_{ikt} \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_i \mathcal{H}_m \varepsilon_{jkt} \mathcal{H}_t) \\
& + (C_8 + D_4 \beta_8) (\mathcal{H}_j \mathcal{H}_k \varepsilon_{imt} \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_i \mathcal{H}_k \varepsilon_{jmt} \mathcal{H}_t) \\
& + C_9 \left(\mathcal{H}_i \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k \mathcal{H}_m - \frac{1}{3} \mathcal{H}^2 \delta_{ij} \mathcal{H}_k \mathcal{H}_m \right) \\
& + C_{10} \left(\delta_{im} \delta_{jk} + \delta_{ik} \delta_{jm} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{km} \right) = 0. \quad (4.168)
\end{aligned}$$

O primeiro membro desta equação é constituído de termos tensoriais linearmente independentes, como podemos verificar da equação (4.153). Assim, se igualarmos os coeficientes da equação (4.168) a zero e com as equações (4.158) a (4.166), obtemos o seguinte sistema de equações para os β_i , $i = 2, \dots, 10$:

$$(10E - 3D_3 - D_4) \beta_2 + (5E - 2D_4) \beta_3 + 3\mathcal{H}^2 (D_4 + E) \beta_8 + 3D_7 \beta_{10} = -3\beta_1 D_7, \quad (4.169)$$

$$(D_4 - D_3) \beta_3 - D_4 \mathcal{H}^2 \beta_8 + D_7 \beta_{10} = -\beta_1 D_7, \quad (4.170)$$

$$3D_7(2\beta_2 + \beta_3) + (10E - 3D_3 - D_4)\beta_4 + (2D_4 + E)\beta_5 + 3E\beta_6 \quad (4.171)$$

$$-3D_7\mathcal{H}^2\beta_7 + \mathcal{H}^2(2E + D_4)\beta_9 = 0, \quad (4.172)$$

$$D_7(\beta_2 + 2\beta_3) - (D_3 + D_4)\beta_5 - D_4\beta_6 - D_7\mathcal{H}^2\beta_8 = 0, \quad (4.173)$$

$$2D_7\beta_2 + 2D_7\beta_3 + 2D_4\beta_5 + D_3\beta_6 = 0, \quad (4.174)$$

$$D_7\beta_4 + (D_4 - D_3)\beta_7 + D_4\beta_8 = 0, \quad (4.175)$$

$$D_7\beta_5 - (2D_4 + D_3)\beta_8 = 0, \quad (4.176)$$

$$2D_7(\beta_7 + \beta_8) - (2D_4 + D_3)\beta_9 = 0, \quad (4.177)$$

$$\begin{aligned} & -6D_7\mathcal{H}^2(\beta_2 + \beta_3) + 3E\mathcal{H}^2\beta_5 + \mathcal{H}^2(D_4 - E)\beta_6 \\ & + (10E - 3D_3 - D_4)\beta_{10} = 0, \end{aligned} \quad (4.178)$$

com β_1 dado pela equação (4.133).

Da equação (4.153) temos

$$\begin{aligned} t_{<i>>lm}^{(1)} &= \frac{1}{3} (10\beta_{10} + 3\beta_5\mathcal{H}^2 - \beta_6\mathcal{H}^2) \delta_{im} \\ &+ \frac{1}{3} (10\beta_4 + \beta_5 + 3\beta_6 + 2\beta_9\mathcal{H}^2) \mathcal{H}_i \mathcal{H}_m \\ &+ \frac{1}{3} (10\beta_2 + 5\beta_3 + 3\beta_8\mathcal{H}^2) \varepsilon_{iml} \mathcal{H}_l, \end{aligned} \quad (4.179)$$

e o vetor fluxo de calor total dependente do campo magnético, dado pela equação (4.145), pode ser escrito como

$$\begin{aligned} Q_i^{(1)} &= (E_1 + E_2) t_{<i>>lm}^{(1)} \frac{\partial T}{\partial x_m} = \\ &= \frac{1}{3} (E_1 + E_2) \left[(10\beta_{10} + 3\beta_5\mathcal{H}^2 - \beta_6\mathcal{H}^2) \delta_{im} \right. \\ &\quad \left. + (10\beta_4 + \beta_5 + 3\beta_6 + 2\beta_9\mathcal{H}^2) \mathcal{H}_i \mathcal{H}_m \right. \\ &\quad \left. + (10\beta_2 + 5\beta_3 + 3\beta_8\mathcal{H}^2) \varepsilon_{iml} \mathcal{H}_l \right] \end{aligned}$$

$$+ (10\beta_2 + 5\beta_3 + 3\beta_8 \mathcal{H}^2) \varepsilon_{iml} \mathcal{H}_l \left] \frac{\partial T}{\partial x_m} \right. \quad (4.180)$$

Assim, podemos escrever o tensor condutividade térmica reduzido dependente do campo magnético, através da equação (4.69), como

$$\begin{aligned} \lambda_{ij}^{(1)}(\mathcal{H}) &= \lambda_{ij}(\mathcal{H}) - \lambda_0 \delta_{ij} = \\ &= -\frac{1}{3} (E_1 + E_2) \left[(10\beta_{10} + 3\beta_5 \mathcal{H}^2 - \beta_6 \mathcal{H}^2) \delta_{ij} \right. \\ &\quad + (10\beta_4 + \beta_3 + 3\beta_6 + 2\beta_9 \mathcal{H}^2) \mathcal{H}_i \mathcal{H}_j \\ &\quad \left. + (10\beta_2 + 5\beta_3 + 3\beta_8 \mathcal{H}^2) \varepsilon_{ijk} \mathcal{H}_k \right], \end{aligned} \quad (4.181)$$

onde os β_i são obtidos da resolução do sistema de equações (4.169) a (4.178). O coeficiente de condutividade térmica na ausência de campo magnético é dado pela equação (4.138), ou seja

$$\lambda_0 = \frac{3 (\kappa + 1)^2 (2000\kappa^4 + 9490\kappa^3 + 13449\kappa^2 + 7736\kappa + 1121)}{16 (1360\kappa^5 + 3626\kappa^4 + 3973\kappa^3 + 2560\kappa^2 + 969\kappa + 116)}. \quad (4.182)$$

Sem perda de generalidade, se considerarmos o campo magnético coincidente com a direção x de um sistema de coordenadas cartesianas com origem fixa em algum ponto do gás temos, da equação (4.181):

$$(\lambda^{(1)})_{ij} = \begin{pmatrix} \lambda_{xx}^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{yy}^{(1)} & \lambda_{yz}^{(1)} \\ 0 & -\lambda_{yz}^{(1)} & \lambda_{zz}^{(1)} \end{pmatrix} \quad (4.183)$$

sendo

$$\lambda_{xx}^{(1)} = -\frac{1}{3} (E_1 + E_2) [10\beta_{10} + (10\beta_4 + 4\beta_5 + 2\beta_6) \mathcal{H}^2 + 2\beta_9 \mathcal{H}^4], \quad (4.184)$$

$$\lambda_{yy}^{(1)} = \lambda_{zz}^{(1)} = -\frac{1}{3} (E_1 + E_2) (10\beta_{10} + 3\beta_5 \mathcal{H}^2 - \beta_6 \mathcal{H}^2), \quad (4.185)$$

$$\lambda_{yz}^{(1)} = -\lambda_{zy}^{(1)} = -\frac{1}{3} (E_1 + E_2) (10\beta_2 + 5\beta_3 + 3\beta_8 \mathcal{H}^2) \mathcal{H}. \quad (4.186)$$

De acordo com as equações (4.103) a (4.106) o tensor condutividade térmica dependente do campo magnético pode ser escrito como

$$(\lambda^{(1)})_{ij} = \begin{pmatrix} \lambda_{\parallel}^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{\perp}^{(1)} & \lambda_{tr}^{(1)} \\ 0 & -\lambda_{tr}^{(1)} & \lambda_{\perp}^{(1)} \end{pmatrix} \quad (4.187)$$

sendo que os coeficientes de condutividade térmica paralelo, perpendicular e transversal são dados, respectivamente, por

$$\lambda_{\parallel}^{(1)} = \lambda_{xx}^{(1)} = -\frac{1}{3} (E_1 + E_2) [10\beta_{10} + (10\beta_4 + 4\beta_5 + 2\beta_6) \mathcal{H}^2 + 2\beta_9 \mathcal{H}^4], \quad (4.188)$$

$$\lambda_{\perp}^{(1)} = \lambda_{yy}^{(1)} = \lambda_{zz}^{(1)} = -\frac{1}{3} (E_1 + E_2) (10\beta_{10} + 3\beta_5 \mathcal{H}^2 - \beta_6 \mathcal{H}^2), \quad (4.189)$$

$$\lambda_{xy}^{(1)} = \lambda_{yz}^{(1)} = -\lambda_{zy}^{(1)} = -\frac{1}{9} (E_1 + E_2) (10\beta_2 + 5\beta_3 + 3\beta_8 \mathcal{H}^2) \mathcal{H}. \quad (4.190)$$

A variação relativa dos coeficientes de condutividade térmica paralelo e perpendicular têm a forma da equação (4.108), ou seja

$$\frac{\Delta \lambda_{ij}(\mathcal{H})}{\lambda_0} = \frac{\lambda_{ij}(\mathcal{H}) - \lambda_0 \delta_{ij}}{\lambda_0} = \frac{\lambda_{ij}^{(1)}(\mathcal{H})}{\lambda_0}, \quad (4.191)$$

onde λ_0 é dado pela equação (4.182).

Resolvendo o sistema de equações (4.169) a (4.178) para os coeficientes β_i , podemos escrever para a variação relativa do coeficiente de condutividade térmica paralelo (4.188)

$$\frac{\Delta \lambda_{\parallel}}{\lambda_0} = \frac{\lambda_{\parallel}^{(1)}}{\lambda_0} = \frac{6(E_1 + E_2)(D_3 + 2D_4)D_7^2\beta_1\mathcal{H}^2}{\lambda_0[(D_3 + 2D_4)(D_3 - D_4)(3D_3 - 10E + D_4) + D_7^2(3D_3 + 4D_4 - 4E)\mathcal{H}^2]} \quad (4.192)$$

e para a variação relativa do coeficiente de condutividade térmica perpendicular (4.189)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \lambda_{\perp}}{\lambda_0} = \frac{\lambda_{\perp}^{(1)}}{\lambda_0} = \frac{-3D_7^2\beta_1}{\delta\lambda_0} (E_1 + E_2) & \left[3(D_4 - D_3)(D_3 + 2D_4)^2(9D_3 - 7D_4 - 5E) \right. \\ & \left. - 4D_7^2(3D_3 + D_4)(3D_3 + D_4 - E)\mathcal{H}^2 \right] \mathcal{H}^2, \end{aligned} \quad (4.193)$$

onde

$$\begin{aligned} \delta = (D_3 + 2D_4)^2(D_4 - D_3)^2(10E - 3D_3 - D_4)^2 + \\ D_7^2[45D_3^4 + 102D_3^3D_4 - 19D_3^2D_4^2 - 100D_3D_4^3 + 72D_4^4 - \\ E(138D_3^3 + 274D_3^2D_4 + 160D_3D_4^2 - 72D_4^3) + \\ E^2(185D_3^2 + 260D_3D_4 + 180D_4^2)] \mathcal{H}^2 + 4D_7^4(E - 3D_3 - D_4)^2 \mathcal{H}^4. \end{aligned} \quad (4.194)$$

A variação relativa para o coeficiente de condutividade térmica transversal (4.190) é dada por

Figura 4.4: Variações relativas para o coeficiente de condutividade térmica paralelo.

$$\frac{\lambda_{tr}}{\lambda_0} = \frac{\lambda_{tr}^{(1)}}{\lambda_0} = -\frac{3\beta_1 D_7}{\delta \lambda_0} (E_1 + E_2) (3D_3 + D_4 - 10E) \left[5(D_4 - D_3)^2 (D_3 + 2D_4)^2 + 4D_7^2 (2D_3^2 + 2D_3 D_4 + D_4^2) \mathcal{H}^2 \right] \mathcal{H}. \quad (4.195)$$

Nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6 são mostradas as variações relativas das três componentes independentes do tensor condutividade térmica para alguns valores do momento de inércia adimensional $\kappa = \frac{4I}{ma^2}$, segundo as equações (4.192), (4.193) e (4.195). O parâmetro do campo é a quantidade adimensional $\mathcal{H} = \frac{\gamma m}{\sqrt{\pi \epsilon_0^2}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{1/2} H$.

Estas curvas estão em acordo com as observações experimentais [62, 63], nas quais elas apresentam um comportamento universal para todos os gases poliatômicos sob campo magnético aplicado, ou seja: à medida que a intensidade do campo magnético cresce os valores dos coeficientes de condutividade térmica $\lambda_{\perp}$ e $\lambda_{\parallel}$ diminuem até atingirem um patamar que permanece constante; por outro lado, os valores do coeficiente λ_{tr} aumentam até atingirem um valor máximo após o qual diminuem. No entanto, os valores absolutos de $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}$ apresentados por este modelo são ainda altos desde que os resultados experimentais mostram variações relativas da ordem de 1% ou menores. Isto se deve a anomalia apresentada pelo modelo de esferas rugosas no qual mesmo em colisões em que as esferas se tocam levemente elas são fortemente defletidas. Resultados teóricos semelhantes são apresentados nas referências [55, 53].

Figura 4.5: Variações relativas para o coeficiente de condutividade de térmica perpendicular.

Figura 4.6: Variações relativas para o coeficiente de condutividade térmica transversal.

Gás	κ	$[R]_{exp}$	$[R]_{teo}$
CH_4	0,048	1,64	1,50
CD_4	0,075	1,58	1,51
CF_4	0,109	1,53	1,52

Tabela 4.1: Valores experimentais e teóricos para o parâmetro R .

Outro aspecto interessante está relacionado à grandeza $R = \left(\frac{\Delta\lambda_{\perp}}{\Delta\lambda_{\parallel}} \right)_{\kappa \rightarrow \infty}$ ou seja, a relação entre a variação relativa dos decréscimos dos coeficientes de condutividade térmica para os valores de saturação do campo magnético aplicado. Teoricamente, Kagan e Maksimov [51] obtiveram valor 3/2 para qualquer gas poliatômico.

Para o modelo de esferas rugosas temos, das equações (4.192) e (4.193):

$$R = \left(\frac{\Delta\lambda_{\perp}}{\Delta\lambda_{\parallel}} \right)_{\kappa \rightarrow \infty} = \frac{1}{2} \frac{(3D_3 + D_4)(3D_3 + 4D_4 - 4E)}{(D_3 + 2D_4)(3D_3 + D_4 - E)}, \quad (4.196)$$

com D_3 e D_4 dados pela equação (4.119) e E dado pela equação (4.156). O gráfico da figura 4.7 mostra a variação de R como função do momento de inércia adimensional $\kappa = \frac{4I}{m\sigma^2}$, no intervalo $0 \leq \kappa \leq \frac{2}{3}$. Verificamos que R varia desde o valor 1,475 para $\kappa = 0$, que corresponde à concentração de massa no centro da esfera, até o valor 1,600 para $\kappa = \frac{2}{3}$, que corresponde à distribuição uniforme de massa na sua superfície.

Na tabela 4.1 apresentamos valores obtidos experimentalmente para alguns gases poliatômicos [64]; os valores teóricos foram calculados com a equação (4.196).

4.6 Coeficientes de Viscosidade para Gases Poliatômicos

Consideremos a determinação dos coeficientes de viscosidade de um gás poliatômico sob um campo magnético aplicado $\mathbf{H}$, através do método combinado de Grad e Chapman-Enskog. Para isso, retomemos a equação (4.52)

$$\begin{aligned} \int \varphi f^{(0)} \left\{ \frac{m}{kT} C_i C_j \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} + \frac{m}{6kT} \left(C^2 - \frac{I\Omega^2}{m} \right) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) + \left(\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \right] C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right. \\ \left. + \left[\frac{I}{m} \frac{q_{<ps>}}{\varrho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \Omega_s + \frac{h_s}{2\varrho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \varepsilon_{spk} C_k + \frac{I}{m} \frac{h_{<ps>k}}{\varrho} \left(\frac{m}{kT} \right)^3 \Omega_s C_k \right] \gamma (\Omega \times \mathbf{H})_p \right\} dc d\omega \\ = \int \phi I[\varphi] dc d\omega, \end{aligned} \quad (4.197)$$

onde

Figura 4.7: Variação do parâmetro R em função do campo magnético de saturação.

$$\mathcal{I}[\phi] = \int f_1^{(0)} f^{(0)} (\phi'_1 + \phi' - \phi_1 - \phi) a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1 dc d\omega, \quad (4.198)$$

$\varphi(\mathbf{c}, \omega, t)$ é uma função arbitrária e o desvio ϕ é dado por

$$\begin{aligned} \phi = & \frac{1}{2\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 p_{\langle ij \rangle} C_i C_j + \frac{1}{2\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \Pi \left(C^2 - \frac{I\Omega^2}{m} \right) + \frac{I}{2m\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 q_{\langle ij \rangle} \Omega_i \Omega_j \\ & + \frac{1}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left(\frac{mC^2}{3kT} - 1 \right) q_i^T C_i + \frac{1}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left(\frac{I\Omega^2}{3kT} - 1 \right) q_i^R C_i + \frac{1}{2\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 h_i \varepsilon_{ijk} \Omega_j C_k \\ & + \frac{I}{2m\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^3 h_{\langle ij \rangle k} \Omega_i \Omega_j C_k. \end{aligned} \quad (4.199)$$

Sob campo magnético externo aplicado o gás torna-se anisotrópico de modo que o tensor pressão é escrito como

$$p_{ij} = \left(p - \eta_v \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right) \delta_{ij} - 2\eta_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle} \frac{\partial v_{\langle k}}{\partial x_{l \rangle}}, \quad (4.200)$$

onde $p = \rho \frac{k}{m} T$ é a pressão do gás, $\eta_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}$ é o tensor viscosidade cisalhante e η_v é o coeficiente de viscosidade volumétrica. Nosso objetivo é, através da equação (4.197), obter relações entre os campos p_{ij} e $\frac{\partial v_r}{\partial x_r}$ de modo a determinar os coeficientes de viscosidade cisalhante e volumétrica como funções do campo magnético aplicado.

4.6.1 Determinação dos Coeficientes de Viscosidade Cisalhante

Se identificarmos na equação (4.197) a função arbitrária $\varphi(c, \omega, t)$, sucessivamente, com $C_{<k>l>}$ e $\Omega_{<k>l>}$, após integrarmos nas velocidades cada uma das equações obtidas, resultam:

$$\frac{2\rho kT}{m^2} \frac{\partial v_{<k>}}{\partial x_{<l>}} = -\frac{8\sqrt{\pi}}{15} \rho \left(\frac{a}{m}\right)^2 \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} \frac{1}{(\kappa+1)^2} [(13\kappa+6)p_{<kl>} + 5\kappa q_{<kl>}], \quad (4.201)$$

$$\frac{\gamma}{I} (q_{<pl>} \varepsilon_{pkq} H_q + q_{<pk>} \varepsilon_{plq} H_q) = -\frac{32\sqrt{\pi}}{15} \frac{\rho}{m^2} \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} \frac{1}{(\kappa+1)^2} \left[5p_{<kl>} + \frac{(10\kappa+3)}{\kappa} q_{<kl>} \right]. \quad (4.202)$$

Introduzindo o campo magnético adimensional dado pela equação (4.63)

$$\mathcal{H}_i = \frac{\gamma m}{\rho a^2} \left(\frac{m}{\pi kT}\right)^{1/2} H_i, \quad (4.203)$$

as equações (4.201) e (4.202) podem ser escritas como (veja apêndice B)

$$\frac{\partial v_{<i>}}{\partial x_{<j>}} = -\frac{4a^2}{15m} \left(\frac{\pi m}{kT}\right)^{1/2} \frac{1}{(\kappa+1)^2} [(13\kappa+6)p_{<ij>} + 5\kappa q_{<ij>}], \quad (4.204)$$

$$q_{<jk>} \varepsilon_{kij} \mathcal{H}_q + q_{<ik>} \varepsilon_{kjq} \mathcal{H}_q + \frac{8\kappa}{15(\kappa+1)^2} \left[5p_{<ij>} + \frac{(10\kappa+3)}{\kappa} q_{<ij>} \right] = 0, \quad (4.205)$$

que constituem um sistema de equações tensoriais para determinação dos campos $p_{<ij>}$ e $q_{<ij>}$. Procuraremos obter uma equação na forma $p_{<ij>} = -\eta_{<ij><kl>} \frac{\partial v_{<k>}}{\partial x_{<l>}}$, a fim de obter os coeficientes de viscosidade cisalhante para o gás.

As componentes de um tensor de quarta ordem, sem traço nos dois primeiros e últimos índices e que depende do vetor axial campo magnético $\mathcal{H}_i$ podem ser escritas como (veja apêndice B)

$$A_{<ij><kl>} = a_1 (\delta_{jk} \varepsilon_{liq} + \delta_{ik} \varepsilon_{ljq} + \delta_{jl} \varepsilon_{kig} + \delta_{il} \varepsilon_{kjg}) \mathcal{H}_q \\ + b_1 \left(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} \right), \quad (4.206)$$

onde a_1 e b_1 são coeficientes a determinar. Assim, podemos escrever que

$$A_{<ij><kl>} q_{<kl>} = 2a_1 (q_{<jk>} \varepsilon_{kig} + q_{<ik>} \varepsilon_{kjg}) \mathcal{H}_q + 2b_1 q_{<ij>}. \quad (4.207)$$

As equações (4.204) e (4.205) podem ser escritas como

$$\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} = \alpha_1 p_{<ij>} + \alpha_2 q_{<ij>}, \quad (4.208)$$

e

$$A_{<ij><kl>} q_{<kl>} + \alpha_3 p_{<ij>} = 0, \quad (4.209)$$

onde introduzimos os parâmetros

$$\alpha_1 = -\frac{4a^2}{15m} \left(\frac{\pi m}{kT} \right)^{1/2} \frac{13\kappa + 6}{(\kappa + 1)^2}, \quad (4.210)$$

$$\alpha_2 = -\frac{4a^2}{3m} \left(\frac{\pi m}{kT} \right)^{1/2} \frac{\kappa}{(\kappa + 1)^2}, \quad (4.211)$$

$$\alpha_3 = \frac{16}{3} \frac{\kappa}{(\kappa + 1)^2}, \quad (4.212)$$

$$\alpha_4 = b_1 = \frac{8}{15} \frac{10\kappa + 3}{(\kappa + 1)^2} \quad (4.213)$$

com $a_1 = 1$. Desta forma, podemos reescrever a equação (4.206) como

$$\begin{aligned} A_{<ij><kl>} &= (\delta_{jk}\epsilon_{liq} + \delta_{ik}\epsilon_{ljq} + \delta_{jl}\epsilon_{kig} + \delta_{il}\epsilon_{kjg}) \mathcal{H}_q \\ &+ \alpha_4 \left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl} \right). \end{aligned} \quad (4.214)$$

Da equação (4.209) temos

$$p_{<ij>} = -\frac{1}{\alpha_3} A_{<ij><kl>} q_{<kl>} \quad (4.215)$$

e substituindo esta equação na (4.208) resulta:

$$\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} = -\frac{\alpha_1}{\alpha_3} A_{<ij><kl>} q_{<kl>} + \alpha_2 q_{<ij>}. \quad (4.216)$$

A equação anterior pode ser escrita na forma

$$\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} = A'_{<ij><kl>} q_{<kl>}, \quad (4.217)$$

onde introduzimos o tensor

$$A'_{<ij><kl>} = \frac{\alpha_2}{2} \left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl} \right) - \frac{\alpha_1}{\alpha_3} A_{<ij><kl>}. \quad (4.218)$$

Considerando que (veja apêndice B)

$$(A'^{-1})_{\langle mn \rangle \langle ij \rangle} A'_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle} = \frac{1}{2} \left(\delta_{mk} \delta_{nl} + \delta_{ml} \delta_{nk} - \frac{1}{3} \delta_{mn} \delta_{kl} \right), \quad (4.219)$$

obtemos, da equação (4.217):

$$q_{\langle kl \rangle} = (A'^{-1})_{\langle kl \rangle \langle ij \rangle} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}}, \quad (4.220)$$

onde

$$\begin{aligned} (A'^{-1})_{\langle kl \rangle \langle ij \rangle} = & \frac{1}{4(b_2^2 + a_2^2 \mathcal{H}^2)} \left\{ b_2 \left(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} \right) + a_2 (\delta_{ik} \varepsilon_{ljr} \right. \\ & + \delta_{jk} \varepsilon_{lir} + \delta_{il} \varepsilon_{kjr} + \delta_{jl} \varepsilon_{kir}) \mathcal{H}_r + \frac{3a_2^2 b_2}{b_2^2 + a_2^2 \mathcal{H}^2} (\delta_{ik} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_l + \delta_{jk} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_l \\ & + \delta_{il} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k + \delta_{jl} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_k - \frac{4}{3} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k \mathcal{H}_l - \frac{4}{3} \delta_{kl} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_j + \frac{4}{9} \mathcal{H}^2 \delta_{kl} \delta_{ij}) \\ & + \frac{3a_2^3}{b_2^2 + a_2^2 \mathcal{H}^2} (\varepsilon_{kir} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_l + \varepsilon_{kjr} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_l + \varepsilon_{lir} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k + \varepsilon_{ljr} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_k) \mathcal{H}_r \\ & \left. + \frac{12a_2^4}{b_2(b_2^2 + a_2^2 \mathcal{H}^2)} \left(\mathcal{H}_i \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k \mathcal{H}_l - \frac{1}{3} \mathcal{H}^2 \delta_{ij} \mathcal{H}_k \mathcal{H}_l - \frac{1}{3} \mathcal{H}^2 \delta_{kl} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_j + \frac{1}{9} \mathcal{H}^4 \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \right\}. \quad (4.221) \end{aligned}$$

Na equação anterior introduzimos

$$a_2 = -\frac{\alpha_1}{\alpha_3}, \quad (4.222)$$

e

$$b_2 = \frac{\alpha_2}{2} - \frac{\alpha_1 \alpha_4}{\alpha_3}. \quad (4.223)$$

Substituindo as equações (4.214), (4.220) e (4.221) na (4.215) obtemos para o deviante do tensor pressão:

$$\begin{aligned} p_{\langle ij \rangle} = & -\frac{1}{2\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2 \mathcal{H}^2)} \left\{ (b_2 \alpha_4 + 4a_2 \mathcal{H}^2) \left(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \right. \\ & + \frac{1}{2} (b_2 - a_2 \alpha_4) (\delta_{il} \varepsilon_{kjq} + \delta_{ik} \varepsilon_{ljq} + \delta_{jl} \varepsilon_{kiq} + \delta_{jk} \varepsilon_{liq}) \mathcal{H}_q \\ & - 3a_2 \left(\delta_{il} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k + \delta_{ik} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_l + \delta_{jl} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_k + \delta_{jk} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_l - \frac{4}{3} \delta_{ij} \mathcal{H}_k \mathcal{H}_l - \frac{4}{3} \delta_{kl} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_j + \frac{4}{9} \mathcal{H}^2 \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \\ & + \frac{3a_2^2 b_2}{b_2^2 + a_2^2 \mathcal{H}^2} \left[\alpha_4 \left(\delta_{il} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k + \delta_{ik} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_l + \delta_{jl} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_k + \delta_{jk} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_l - \frac{4}{3} \delta_{ij} \mathcal{H}_k \mathcal{H}_l - \frac{4}{3} \delta_{kl} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_j \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{4}{9} \mathcal{H}^2 \delta_{ij} \delta_{kl} \right) + (\varepsilon_{kiq} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_l + \varepsilon_{liq} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k + \varepsilon_{kjq} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_l + \varepsilon_{ljq} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_k) \mathcal{H}_q \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{3a_2^3}{b_2^2 + a_2^2 \mathcal{H}^2} [\alpha_4 (\varepsilon_{ilr} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k + \varepsilon_{ikr} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_l + \varepsilon_{jlr} \mathcal{H}_k \mathcal{H}_i + \varepsilon_{jkr} \mathcal{H}_l \mathcal{H}_i) \mathcal{H}_r \\
& + \mathcal{H}^2 \delta_{il} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k + \mathcal{H}^2 \delta_{ik} \mathcal{H}_l \mathcal{H}_j + \mathcal{H}^2 \delta_{jl} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_k + \mathcal{H}^2 \delta_{jk} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_l - 4 \mathcal{H}_i \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k \mathcal{H}_l] \\
& + \frac{12a_2^4 \alpha_4}{b_2 (b_2^2 + a_2^2 \mathcal{H}^2)} \mathcal{H}_{<i} \mathcal{H}_{j>} \mathcal{H}_{<k} \mathcal{H}_{l>} \Big\} \frac{\partial v_{<k}}{\partial x_{l>}}. \quad (4.224)
\end{aligned}$$

Por outro lado, da equação (4.200) temos para o deviante do tensor pressão

$$p_{<ij>} = -2\eta_{<ij> <kl>} \frac{\partial v_{<k}}{\partial x_{l>}}, \quad (4.225)$$

de modo que as componentes do tensor viscosidade cisalhante da equação (4.224), são dadas por

$$\begin{aligned}
\eta_{<ij> <kl>} = & \frac{1}{4\alpha_3 (b_2^2 + 4a_2^2 \mathcal{H}^2)} \left\{ (b_2 \alpha_4 + 4a_2 \mathcal{H}^2) \left(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \right. \\
& + \frac{1}{2} (b_2 - a_2 \alpha_4) (\delta_{il} \varepsilon_{kjq} + \delta_{ik} \varepsilon_{ljq} + \delta_{jl} \varepsilon_{kiq} + \delta_{jk} \varepsilon_{liq}) \mathcal{H}_q \\
& - 3a_2 \left(\delta_{il} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k + \delta_{ik} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_l + \delta_{jl} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_k + \delta_{jk} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_l - \frac{4}{3} \delta_{ij} \mathcal{H}_k \mathcal{H}_l - \frac{4}{3} \delta_{kl} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_j + \frac{4}{9} \mathcal{H}^2 \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \\
& + \frac{3a_2^2 b_2}{b_2^2 + a_2^2 \mathcal{H}^2} \left[\alpha_4 \left(\delta_{il} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k + \delta_{ik} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_l + \delta_{jl} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_k + \delta_{jk} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_l - \frac{4}{3} \delta_{ij} \mathcal{H}_k \mathcal{H}_l - \frac{4}{3} \delta_{kl} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_j \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{4}{9} \mathcal{H}^2 \delta_{ij} \delta_{kl} \right) + (\varepsilon_{kjq} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_l + \varepsilon_{liq} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k + \varepsilon_{kjq} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_l + \varepsilon_{liq} \mathcal{H}_k \mathcal{H}_i) \mathcal{H}_q \right] \\
& + \frac{3a_2^3}{b_2^2 + a_2^2 \mathcal{H}^2} [\alpha_4 (\varepsilon_{ilr} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k + \varepsilon_{ikr} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_l + \varepsilon_{jlr} \mathcal{H}_k \mathcal{H}_i + \varepsilon_{jkr} \mathcal{H}_l \mathcal{H}_i) \mathcal{H}_r \\
& + \mathcal{H}^2 \delta_{il} \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k + \mathcal{H}^2 \delta_{ik} \mathcal{H}_l \mathcal{H}_j + \mathcal{H}^2 \delta_{jl} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_k + \mathcal{H}^2 \delta_{jk} \mathcal{H}_i \mathcal{H}_l - 4 \mathcal{H}_i \mathcal{H}_j \mathcal{H}_k \mathcal{H}_l] \\
& \left. + \frac{12a_2^4 \alpha_4}{b_2 (b_2^2 + a_2^2 \mathcal{H}^2)} \mathcal{H}_{<i} \mathcal{H}_{j>} \mathcal{H}_{<k} \mathcal{H}_{l>} \right\}. \quad (4.226)
\end{aligned}$$

Com o objetivo de explicitar as componentes do tensor viscosidade cisalhante, consideremos o campo magnético orientado segundo o eixo x de um sistema cartesiano de coordenadas com origem fixa em algum ponto do gás. Se considerarmos que o traço do deviante do tensor gradiente de velocidade é nulo, isto é

$$\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} = \frac{\partial v_{<x}}{\partial x_{x>}} + \frac{\partial v_{<y}}{\partial x_{y>}} + \frac{\partial v_{<z}}{\partial x_{z>}} = 0, \quad (4.227)$$

podemos construir as componentes do tensor $p_{<ij>}$, através das equações (4.225) a (4.227): é o que faremos em seguida.

• componente $p_{\langle xx \rangle}$

Da equação (4.225) temos

$$p_{\langle xx \rangle} = -2(\eta_{\langle xx \rangle \langle xx \rangle} - \eta_{\langle xx \rangle \langle yy \rangle}) \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_x} - 2(\eta_{\langle xx \rangle \langle zz \rangle} - \eta_{\langle xx \rangle \langle yy \rangle}) \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_z} - 4\eta_{\langle xx \rangle \langle xy \rangle} \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_y} - 4\eta_{\langle xx \rangle \langle xz \rangle} \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_z} - 4\eta_{\langle xx \rangle \langle yz \rangle} \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_z}, \quad (4.228)$$

ou

$$p_{\langle xx \rangle} = -2(\eta_{\langle xx \rangle \langle xx \rangle} - \eta_{\langle xx \rangle \langle yy \rangle}) \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_x}, \quad (4.229)$$

sendo

$$\eta_{\langle xx \rangle \langle xx \rangle} = \frac{1}{3\alpha_3 (b_2^2 + 4a_2^2 \gamma^2)} \left[b_2 \alpha_4 + \frac{4a_2^2 b_2 \alpha_4}{b_2^2 + a_2^2 \gamma^2} \gamma^2 + \frac{4a_2^4 \alpha_4}{b_2 (b_2^2 + a_2^2 \gamma^2)} \gamma^4 \right], \quad (4.230)$$

$$\eta_{\langle xx \rangle \langle yy \rangle} = \eta_{\langle xx \rangle \langle zz \rangle} = \quad (4.231)$$

$$\frac{-1}{6\alpha_3 (b_2^2 + 4a_2^2 \gamma^2)} \left[b_2 \alpha_4 + \frac{4a_2^2 b_2 \alpha_4}{b_2^2 + a_2^2 \gamma^2} \gamma^2 + \frac{4a_2^4 \alpha_4}{b_2 (b_2^2 + a_2^2 \gamma^2)} \gamma^4 \right] \quad (4.232)$$

e

$$\eta_{\langle xx \rangle \langle xy \rangle} = \eta_{\langle xx \rangle \langle xz \rangle} = \eta_{\langle xx \rangle \langle yz \rangle} = 0. \quad (4.233)$$

A equação (4.229) pode então ser reescrita como

$$p_{\langle xx \rangle} = -2\eta_1 \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_x}, \quad (4.234)$$

onde

$$\eta_1 = \eta_{\langle xx \rangle \langle xx \rangle} - \eta_{\langle xx \rangle \langle yy \rangle} \quad (4.235)$$

$$= \frac{1}{2\alpha_3 (b_2^2 + 4a_2^2 \gamma^2)} \left[b_2 \alpha_4 + \frac{4a_2^2 b_2 \alpha_4}{b_2^2 + a_2^2 \gamma^2} \gamma^2 + \frac{4a_2^4 \alpha_4}{b_2 (b_2^2 + a_2^2 \gamma^2)} \gamma^4 \right] \quad (4.236)$$

$$= \frac{\alpha_4}{2b_2 \alpha_3}. \quad (4.237)$$

• componente $p_{\langle yy \rangle}$

$$p_{\langle yy \rangle} = -2(\eta_{\langle yy \rangle \langle yy \rangle} - \eta_{\langle yy \rangle \langle xx \rangle}) \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_y} - 2(\eta_{\langle yy \rangle \langle zz \rangle} - \eta_{\langle yy \rangle \langle xx \rangle}) \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_z} - 4\eta_{\langle yy \rangle \langle yz \rangle} \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_z}, \quad (4.238)$$

onde

$$\eta_{\langle yy \rangle \langle yy \rangle} = \frac{1}{3\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)} \left[b_2\alpha_4 + \left(3a_2 + \frac{a_2^2b_2\alpha_4}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2} \right) \mathcal{H}^2 + \frac{a_2^4\alpha_4}{b_2(b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2)} \mathcal{H}^4 \right], \quad (4.239)$$

$$\eta_{\langle yy \rangle \langle xx \rangle} = -\frac{1}{6\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)} \left[b_2\alpha_4 + \frac{4a_2^2b_2\alpha_4}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2} \mathcal{H}^2 + \frac{4a_2^4\alpha_4}{b_2(b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2)} \mathcal{H}^4 \right], \quad (4.240)$$

$$\eta_{\langle yy \rangle \langle zz \rangle} = -\frac{1}{6\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)} \left[b_2\alpha_4 + \left(6a_2 - \frac{2a_2^2b_2\alpha_4}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2} \right) \mathcal{H}^2 - \frac{2a_2^4\alpha_4}{b_2(b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2)} \mathcal{H}^4 \right], \quad (4.241)$$

$$\eta_{\langle yy \rangle \langle xy \rangle} = \eta_{\langle yy \rangle \langle xz \rangle} = 0, \quad (4.242)$$

e

$$\eta_{\langle yy \rangle \langle yz \rangle} = \frac{(a_2\alpha_4 - b_2)\mathcal{H}}{2\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)}. \quad (4.243)$$

Reescrevemos a equação (4.238) como

$$p_{\langle yy \rangle} = -2\eta_2 \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_y} - 2\eta_4 \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_z} - 2(\eta_1 - \eta_2) \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_z}, \quad (4.244)$$

onde definimos

$$\eta_2 = \eta_{\langle yy \rangle \langle yy \rangle} - \eta_{\langle yy \rangle \langle xx \rangle} = \quad (4.245)$$

$$\frac{1}{2\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)} \left[b_2\alpha_4 + \left(2a_2 + \frac{2a_2^2b_2\alpha_4}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2} \right) \mathcal{H}^2 + \frac{2a_2^4\alpha_4}{b_2(b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2)} \mathcal{H}^4 \right] \quad (4.246)$$

e

$$\eta_4 = 2\eta_{\langle yy \rangle \langle vz \rangle} = \frac{(a_2\alpha_4 - b_2)}{\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)}\mathcal{H}. \quad (4.247)$$

• componente $p_{\langle zz \rangle}$

$$p_{\langle zz \rangle} = -2(\eta_{\langle zz \rangle \langle yy \rangle} - \eta_{\langle zz \rangle \langle zz \rangle}) \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_y} - 2(\eta_{\langle zz \rangle \langle zz \rangle} - \eta_{\langle zz \rangle \langle zz \rangle}) \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_z} - 4\eta_{\langle zz \rangle \langle yz \rangle} \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_z}, \quad (4.248)$$

onde

$$\eta_{\langle zz \rangle \langle xy \rangle} = \eta_{\langle zz \rangle \langle xz \rangle} = 0, \quad (4.249)$$

$$\eta_{\langle zz \rangle \langle yy \rangle} = -\frac{1}{6\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)} \left[b_2\alpha_4 + 6a_2\mathcal{H}^2 - \frac{2a_2^2b_2\alpha_4}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2}\mathcal{H}^2 - \frac{2a_2^4\alpha_4}{b_2(b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2)}\mathcal{H}^4 \right], \quad (4.250)$$

$$\eta_{\langle zz \rangle \langle xz \rangle} = -\frac{1}{6\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)} \left[b_2\alpha_4 + \frac{4a_2^2b_2\alpha_4}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2}\mathcal{H}^2 + \frac{4a_2^4\alpha_4}{b_2(b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2)}\mathcal{H}^4 \right], \quad (4.251)$$

$$\eta_{\langle zz \rangle \langle zz \rangle} = \frac{1}{3\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)} \left[b_2\alpha_4 + \left(3a_2 + \frac{a_2^2b_2\alpha_4}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2} \right) \mathcal{H}^2 + \frac{a_2^4\alpha_4}{b_2(b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2)}\mathcal{H}^4 \right], \quad (4.252)$$

e

$$\eta_{\langle zz \rangle \langle yz \rangle} = -\eta_{\langle yy \rangle \langle zz \rangle} = -\frac{(a_2\alpha_4 - b_2)}{2\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)}\mathcal{H}. \quad (4.253)$$

Reescreveremos a equação (4.248) como

$$p_{\langle zz \rangle} = -2(\eta_1 - \eta_2) \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_y} - 2\eta_2 \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_z} + 2\eta_4 \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_z}, \quad (4.254)$$

onde

$$\eta_1 - \eta_2 = \eta_{\langle zz \rangle \langle yy \rangle} - \eta_{\langle zz \rangle \langle xx \rangle} = \quad (4.255)$$

$$\frac{a_2}{\alpha_3 (b_2^2 + 4a_2^2 \mathcal{H}^2)} \left[\frac{a_2 b_2 \alpha_4}{b_2^2 + a_2^2 \mathcal{H}^2} + \frac{a_2^3 \alpha_4}{b_2 (b_2^2 + a_2^2 \mathcal{H}^2)} - 1 \right] \mathcal{H}^2, \quad (4.256)$$

$$\begin{aligned} \eta_2 &= \eta_{\langle zz \rangle \langle zz \rangle} - \eta_{\langle zz \rangle \langle xx \rangle} = \eta_{\langle yy \rangle \langle yy \rangle} - \eta_{\langle yy \rangle \langle xx \rangle} = \\ &= \frac{1}{2\alpha_3 (b_2^2 + 4a_2^2 \mathcal{H}^2)} \left[b_2 \alpha_4 + \left(2a_2 + \frac{2a_2^2 b_2 \alpha_4}{b_2^2 + a_2^2 \mathcal{H}^2} \right) \mathcal{H}^2 + \frac{2a_2^4 \alpha_4}{b_2 (b_2^2 + a_2^2 \mathcal{H}^2)} \mathcal{H}^4 \right] \end{aligned} \quad (4.257)$$

e

$$\eta_4 = -2\eta_{\langle zz \rangle \langle yz \rangle} = \eta_{\langle yy \rangle \langle yz \rangle} = \frac{(a_2 \alpha_4 - b_2)}{\alpha_3 (b_2^2 + 4a_2^2 \mathcal{H}^2)} \mathcal{H}. \quad (4.258)$$

• componente $p_{\langle yz \rangle}$

$$p_{\langle yz \rangle} = -4\eta_{\langle yz \rangle \langle yz \rangle} \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_z} - 2\eta_{\langle yz \rangle \langle yy \rangle} \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_y} - 2\eta_{\langle yz \rangle \langle zz \rangle} \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_z}. \quad (4.259)$$

Esta equação pode ser reescrita como

$$p_{\langle yz \rangle} = -2(2\eta_2 - \eta_1) \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_z} + \eta_4 \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_y} - \eta_4 \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_z}, \quad (4.260)$$

sendo

$$\eta_{\langle yz \rangle \langle xy \rangle} = \eta_{\langle yz \rangle \langle xz \rangle} = \eta_{\langle yz \rangle \langle xx \rangle} = 0, \quad (4.261)$$

$$2\eta_2 - \eta_1 = 2\eta_{\langle yz \rangle \langle yz \rangle} = \frac{b_2 \alpha_4 + 4a_2 \mathcal{H}^2}{2\alpha_3 (b_2^2 + 4a_2^2 \mathcal{H}^2)}, \quad (4.262)$$

$$\eta_4 = -2\eta_{\langle yz \rangle \langle yy \rangle} = 2\eta_{\langle yz \rangle \langle zz \rangle} = \frac{(a_2 \alpha_4 - b_2)}{\alpha_3 (b_2^2 + 4a_2^2 \mathcal{H}^2)} \mathcal{H}. \quad (4.263)$$

• componente $p_{\langle xz \rangle}$

$$p_{\langle xz \rangle} = -2\eta_5 \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_x} - 2\eta_3 \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_z}, \quad (4.264)$$

sendo

$$\eta_{\langle zx \rangle \langle xx \rangle} = \eta_{\langle zx \rangle \langle yy \rangle} = \eta_{\langle zx \rangle \langle zz \rangle} = \eta_{\langle zx \rangle \langle yz \rangle} = 0, \quad (4.265)$$

$$\eta_5 = 2\eta_{\langle zx \rangle \langle xy \rangle} = \frac{(b_2 - a_2\alpha_4)}{2\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)} \left(1 + \frac{3a_2^2\mathcal{H}^2}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2} \right) \mathcal{H} \quad (4.266)$$

e

$$\eta_3 = 2\eta_{\langle xx \rangle \langle xz \rangle} = \quad (4.267)$$

$$\frac{1}{2\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)} \left[b_2\alpha_4 + a_2 \left(1 + \frac{3a_2b_2\alpha_4}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2} \right) \mathcal{H}^2 + \frac{3a_2^3}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2} \mathcal{H}^4 \right] \quad (4.268)$$

• componente $p_{\langle xy \rangle}$

$$p_{\langle xy \rangle} = -2\eta_3 \frac{\partial v_{\langle x}}{\partial x_{\langle y}} + 2\eta_5 \frac{\partial v_{\langle x}}{\partial x_{\langle z}}}, \quad (4.269)$$

sendo

$$\eta_{\langle xy \rangle \langle xx \rangle} = \eta_{\langle xy \rangle \langle yy \rangle} = \eta_{\langle xy \rangle \langle zz \rangle} = \eta_{\langle xy \rangle \langle yz \rangle} = 0, \quad (4.270)$$

e

$$\eta_3 = 2\eta_{\langle xy \rangle \langle xy \rangle} = 2\eta_{\langle xx \rangle \langle xz \rangle} = \quad (4.271)$$

$$\frac{1}{2\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)} \left[b_2\alpha_4 + a_2 \left(1 + \frac{3a_2b_2\alpha_4}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2} \right) \mathcal{H}^2 + \frac{3a_2^3}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2} \mathcal{H}^4 \right] \quad (4.272)$$

e

$$\eta_5 = -2\eta_{\langle xy \rangle \langle xz \rangle} = \eta_{\langle xz \rangle \langle xy \rangle} = \frac{(b_2 - a_2\alpha_4)}{2\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)} \left(1 + \frac{3a_2^2\mathcal{H}^2}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2} \right) \mathcal{H}. \quad (4.273)$$

Estas relações entre as componentes do deviante do tensor pressão e as respectivas componentes do deviante do gradiente de velocidade são as mesmas encontradas em [60], obtidas através de considerações de simetria e das relações de Onsager. Elas são mostradas na tabela 4.2 onde as linhas e colunas conectam, respectivamente, fluxos e forças termodinâmicas.

Para referência posterior relacionamos em seguida os cinco coeficientes independentes de viscosidade cisalhante:

$$\eta_1 = \frac{\alpha_4}{2b_2\alpha_3}, \quad (4.274)$$

	$\frac{\partial v_{< x}}{\partial x_{>}}$	$\frac{\partial v_{< y}}{\partial x_{>}}$	$\frac{\partial v_{< z}}{\partial x_{>}}$	$\frac{\partial v_{< y}}{\partial x_{>}}$	$\frac{\partial v_{< z}}{\partial x_{>}}$	$\frac{\partial v_{< z}}{\partial x_{>}}$
$p_{< xx >}$	$-2\eta_1$	0	0	0	0	0
$p_{< yy >}$	0	$-2\eta_2$	$-2(\eta_1 - \eta_2)$	$-2\eta_4$	0	0
$p_{< zz >}$	0	$-2(\eta_1 - \eta_2)$	$-2\eta_2$	$2\eta_4$	0	0
$p_{< yz >}$	0	η_4	$-\eta_4$	$2\eta_1 - 4\eta_2$	0	0
$p_{< xz >}$	0	0	0	0	$-2\eta_3$	$-2\eta_5$
$p_{< xy >}$	0	0	0	0	$2\eta_5$	$-2\eta_3$

Tabela 4.2: Componentes do tensor pressão

$$\eta_2 = \frac{1}{2\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)} \left[b_2\alpha_4 + \left(2a_2 + \frac{2a_2^2b_2\alpha_4}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2} \right) \mathcal{H}^2 + \frac{2a_2^4\alpha_4}{b_2(b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2)} \mathcal{H}^4 \right], \quad (4.275)$$

$$\eta_3 = \frac{1}{2\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)} \left[b_2\alpha_4 + a_2 \left(1 + \frac{3a_2^2b_2\alpha_4}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2} \right) \mathcal{H}^2 + \frac{3a_2^3}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2} \mathcal{H}^4 \right], \quad (4.276)$$

$$\eta_4 = \frac{(a_2\alpha_4 - b_2)}{\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)} \mathcal{H}, \quad (4.277)$$

$$\eta_5 = \frac{(b_2 - a_2\alpha_4)\mathcal{H}}{2\alpha_3(b_2^2 + 4a_2^2\mathcal{H}^2)} \left(1 + \frac{3a_2^2}{b_2^2 + a_2^2\mathcal{H}^2} \right) \mathcal{H}, \quad (4.278)$$

com os parâmetros α_2 , α_3 , α_4 , a_2 e b_2 dados pelas equações (4.211), (4.212), (4.213), (4.222) e (4.223), respectivamente. Observemos que os coeficientes η_2 e η_3 são funções pares enquanto que η_4 e η_5 são funções ímpares do campo magnético $\mathcal{H}$; neste modelo o coeficiente η_1 independe do campo magnético aplicado. Na figura 4.8 apresentamos as variações relativas para os coeficientes de viscosidade cisalhante dados pelas equações (4.274) a (4.278). Estes resultados concordam de forma satisfatória com os apresentados na referência [56].

Na ausência de campo magnético ($\mathcal{H} = 0$), o gás torna-se isotrópico e obtemos das equações (4.274) a (4.278):

$$\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta_0 = \frac{\alpha_4}{2b_2\alpha_3}, \quad (4.279)$$

e

$$\eta_4 = \eta_5 = 0. \quad (4.280)$$

Assim, o deviante do tensor pressão da equação (4.225) se reduz a

$$p_{< ij >} = -2\eta_0 \frac{\partial v_{< i}}{\partial x_{> j}}, \quad (4.281)$$

Figura 4.8: Variações relativas dos coeficientes de viscosidade cisalhante.

com o coeficiente de viscosidade cisalhante dado por

$$\eta_0 = \frac{5}{8a^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{3/2} \frac{(\kappa + 1)^2 (10\kappa + 3)}{(35\kappa^2 + 33\kappa + 6)}. \quad (4.282)$$

Este resultado foi obtido anteriormente por Condiff, Lu e Dahler [61].

É interessante notar que se tomarmos o campo $q_{<ij>} = 0$, portanto uma aproximação menos precisa para o cálculo dos coeficientes de viscosidade, obtemos da equação (4.201) uma equação análoga à (4.281), com o coeficiente de viscosidade cisalhante dado por

$$\eta_0 = \frac{15}{8a^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{3/2} \frac{(\kappa + 1)^2}{(13\kappa + 6)}, \quad (4.283)$$

que é o resultado obtido por Pidduck [39],[9].

Com a finalidade de caracterizarmos melhor os cinco coeficientes independentes de viscosidade cisalhante consideraremos alguns aspectos de suas medidas.

A equação de movimento para o gás é obtida através das equações (2.13) e (2.14) com $F_i = 0$. isto é

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \rho v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_j} = 0, \quad (4.284)$$

Figura 4.9: Dispositivo empregado na medida dos coeficientes de viscosidade.

e com o tensor pressão dado pela equação (4.200), temos

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \rho v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial p}{\partial x_i} - \eta_v \frac{\partial^2 v_r}{\partial x_i \partial x_r} - 2\eta_{<ij><kl>} \frac{\partial^2 v_{<k>}}{\partial x_j \partial x_l} = 0. \quad (4.285)$$

A análise da forma completa da equação (4.285) é complexa, de modo que é necessário um arranjo experimental para o qual poucas derivadas de segunda ordem da velocidade sejam importantes. O arranjo mais simples empregado é o capilar retangular [16] mostrado na figura 4.9. Para um capilar com dimensões tais que

$$a \gg b \gg c \quad (4.286)$$

somente a componente da velocidade do gás ao longo do capilar (v_x) é importante bem como apenas o gradiente da velocidade na direção y , isto é, $(\frac{\partial v_x}{\partial y})$, é relevante.

Com o campo magnético aplicado segundo alguma orientação relativa ao capilar, dois efeitos experimentais são observados:

(i) efeitos longitudinais, nos quais ocorrem mudanças na resistência ao fluxo do gás. Neste caso, os coeficientes de viscosidade longitudinais envolvidos são η_1 , η_2 e η_3 ; experimentalmente são medidos η_3 e a combinação $2\eta_2 - \eta_1$ [50]. As medidas são feitas mantendo-se, por exemplo, a taxa de fluxo constante ao longo do capilar;

(ii) efeitos transversais, nos quais gradientes de pressão transversais ao fluxo são medidos: os coeficientes de viscosidade transversais envolvidos são η_4 e η_5 . Os gradientes de pressão são medidos através da conexão de um manômetro nos pontos A e B, mostrados na figura 4.9.

Orientando-se o campo magnético em diferentes posições relativas ao capilar é possível

Figura 4.10: Arranjo esquemático utilizado na determinação dos coeficientes de viscosidade η_3 e η_5 .

medir os cinco coeficientes independentes de viscosidade. Consideremos, como ilustração, a determinação dos coeficientes de viscosidade longitudinal η_3 e transversal η_5 . Da equação (4.285) com $\eta_v = 0$ e no regime de fluxo estacionário, temos

$$\rho v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial p}{\partial x_i} = 2\eta_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle} \frac{\partial^2 v_{\langle k}}{\partial x_j \partial x_l \rangle} \quad (4.287)$$

Na figura 4.10 é o mostrado o fluxo do gás na direção z com o campo magnético aplicado na direção x ; assim, apenas a variação da velocidade $\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2}$ é relevante. Da equação (4.287), a diferença de pressão longitudinal é dada por

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 2\eta_{\langle xz \rangle \langle xz \rangle} \frac{\partial^2 v_{\langle z}}{\partial x^2 \rangle} \quad (4.288)$$

Com a equação (4.268) podemos escrever a equação anterior como

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \eta_3 \frac{\partial^2 v_{\langle z}}{\partial x^2 \rangle} \quad (4.289)$$

Assim, mantendo-se constante o fluxo do gás ao longo do capilar (isto é, determinando $\frac{\partial p}{\partial z}$) e conhecendo o perfil de velocidades de fluxo do gás, o coeficiente de viscosidade η_3 está determinado.

Na determinação do coeficiente de viscosidade transversal η_5 a diferença de pressão entre os pontos A e B é medida (veja figura 4.9). Da equação (4.287) temos:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 2\eta_{\langle xy \rangle \langle xz \rangle} \frac{\partial^2 v_{\langle z}}{\partial x^2 \rangle} \quad (4.290)$$

e, comparando com a equação (4.273) podemos escrever que

$$\frac{\partial p}{\partial y} = -\eta_s \frac{\partial^2 v_{<z}}{\partial x^2}, \quad (4.291)$$

de modo que o coeficiente η_s pode ser determinado. A determinação dos demais coeficientes de viscosidade cisalhante segue procedimentos análogos [65].

4.6.2 Coeficiente de Viscosidade Volumétrica

Para obtermos o coeficiente de viscosidade volumétrica para o gás identificamos a função arbitrária $\varphi(\mathbf{x}, t)$ na equação (4.197) com $\left(C^2 - \frac{I\Omega^2}{m}\right) \Pi$ e, após realizarmos as integrações da equação obtida, resulta para a pressão dinâmica:

$$\Pi = -\eta_v \frac{\partial v_i}{\partial x_i}, \quad (4.292)$$

com o coeficiente de viscosidade volumétrica dado por

$$\eta_v = \frac{1}{32a^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2}{\kappa}, \quad (4.293)$$

que é o resultado obtido anteriormente por Pidduck [39] [9]. Desta forma a inclusão na teoria da $\Omega_{<i}\Omega_{>}$ não é suficiente para que tenhamos a dependência da do coeficiente η_v com o campo magnético.

4.7 Conclusões

O método de Chapman-Enskog e o método de Grad são os métodos tradicionalmente empregados na resolução da equação de Boltzmann. Recentemente Bezerra Jr., Reinecke e Kremer [18] desenvolveram uma forma alternativa que combina características de ambos os métodos, denominado método combinado de Chapman-Enskog e Grad. Com o método combinado foram obtidos os coeficientes de transporte para gases monoatômicos e suas misturas [18] bem como para gases ionizados [19], com bons resultados; além disso, houve uma considerável redução no processo de cálculo quando comparado aos métodos tradicionais.

Nosso objetivo neste trabalho foi analisar as variações dos coeficientes de transporte para um gás poliatômico sob o efeito de um campo magnético externo uniforme e estacionário (efeito Senftleben-Beenakker), através do método combinado de Chapman-Enskog e Grad. Para isso empregamos um modelo em que consideramos as moléculas como esferas perfeitamente rígidas, elásticas e rugosas (modelo de Bryan). Neste modelo, a velocidade relativa dos pontos das esferas que entram em contato são revertidos após uma colisão binária.

No método combinado a função de distribuição para o gás num estado próximo ao do equilíbrio é a função de distribuição de Grad. Para obtê-la, empregamos um procedimento que consiste na maximização da densidade de entropia cujos vínculos são os campos básicos definidos pelas equações (4.8) a (4.17). Este é um problema típico do cálculo variacional e para resolvê-lo empregamos o método dos multiplicadores de Lagrange.

Tendo determinado a função de distribuição de Grad para o problema o próximo passo do método combinado consiste em substituí-la na equação de Boltzmann, como no método de Chapman-Enskog. Após a linearização da equação obtida e a substituição das derivadas temporais através das equações de balanço de um fluido em equilíbrio (fluido de Euler) obtivemos uma equação semelhante à equação integral que ocorre quando empregamos o método de Chapman-Enskog [veja equação (4.52)]. O passo seguinte na aplicação do método consiste em multiplicar esta equação por funções adequadas nas velocidades linear e angular e integrá-las nestas velocidades; assim, obtemos relações entre as forças e os fluxos termodinâmicos com coeficientes que estão relacionados aos coeficientes de transporte. Vamos analisar em seguida os principais resultados obtidos para os coeficientes de condutividade térmica, viscosidade cisalhante e viscosidade volumétrica para um gás poliatômico.

Coeficientes de Condutividade Térmica

É conhecido da literatura específica que a polarização $\Omega_{<i}\Omega_{>}C_k$ é a que mais fortemente influencia os coeficientes de condutividade térmica para um gás poliatômico enquanto que a polarização $(\Omega \times C)_i = \epsilon_{ijk}\Omega_j C_k$ pode apresentar efeitos menores [50].

Introduzimos na teoria a polarização $\epsilon_{ijk}\Omega_j C_k$ (também denominado vetor de Waldmann) através do campo básico $h_i(\mathbf{x}, t)$ definido pela equação (4.16). Na seção 4.5.2 verificamos que o coeficiente de condutividade térmica paralelo $\lambda_{\parallel}$ não é afetado pelo campo magnético, o que é incompatível com as observações experimentais. Por outro lado, o coeficiente de condutividade perpendicular $\lambda_{\perp}$ apresenta um pequeno aumento relativo até atingir um patamar para campos magnéticos de saturação (veja figura 4.2); o coeficiente de condutividade transversal λ_{tr} decresce até atingir um valor mínimo após o qual retorna aos valores iniciais, para grandes valores do campo magnético aplicado. Estes dados concordam com os obtidos por Dahler [53] para o modelo de esferas rugosas. Observamos, no entanto, que a inclusão do campo $h_i(\mathbf{x}, t)$ na teoria provoca um aumento no coeficiente de condutividade térmica perpendicular e uma diminuição relativa no coeficiente de condutividade térmica transversal. Estes comportamentos opostos aos observados experimentalmente indicam que o campo $h_i(\mathbf{x}, t)$ pode ser considerado como uma contribuição secundária à teoria.

Para estudar a influência da polarização $\Omega_{<i}\Omega_{>}C_k$ introduzimos o campo básico $H_{<ij>}C_k$.

definido pela equação (4.113). Como consequência obtivemos o sistema de equações (4.114) a (4.116) o qual envolve relações entre os fluxos de calor rotacional Q_i^R e translacional Q_i^T , o gradiente de temperatura $\frac{\partial T}{\partial x_i}$ e o próprio campo básico $H_{\langle ij \rangle k}$. A obtenção da solução deste sistema de vinte e uma equações para o mesmo número de incógnitas apresenta alguma dificuldade, desde que não é possível resolvê-lo algebricamente para obter relações entre o fluxo total de calor $Q_i = Q_i^T + Q_i^R$, o tensor $H_{\langle ij \rangle k}$ e o gradiente de temperatura $\frac{\partial T}{\partial x_i}$. Assim, é necessário expandir $H_{\langle ij \rangle k}$ em termos do gradiente de temperatura e do campo magnético. Na literatura específica encontramos que expansões semelhantes a esta são realizadas nem sempre com a clareza requerida. Com o objetivo de exprimir o tensor $H_{\langle ij \rangle k}$ em termos do gradiente de temperatura e do campo magnético, empregamos teoremas de representação [21] os quais nos fornecem uma forma sistemática de representação, inclusive para outras polarizações que vierem a ser incorporadas à teoria (veja apêndice C).

Tendo obtido a representação para o tensor $H_{\langle ij \rangle k}$ podemos resolver o sistema de equações (4.114) a (4.116) e determinar expressões para as variações relativas dos três coeficientes de condutividade térmica, isto é, para os coeficientes de condutividade térmica paralelo $\frac{\Delta \lambda_{\parallel}}{\lambda_0}$ [equação (4.192)], perpendicular $\frac{\Delta \lambda_{\perp}}{\lambda_0}$ [equação (4.193)] e transversal $\frac{\Delta \lambda_{\times}}{\lambda_0}$ [equação (4.195)]. Nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6 são apresentados os gráficos para estas variações relativas em termos do parâmetro de campo magnético $\mathcal{H} = \frac{\gamma m}{\theta^2} \left(\frac{m}{\pi k T} \right)^{1/2} H$. Verificamos que eles apresentam as principais características obtidas experimentalmente, isto é, os coeficientes $\lambda_{\parallel}$ e $\lambda_{\perp}$ apresentam pequenas reduções até atingirem um patamar constante para campos magnéticos de saturação enquanto que o coeficiente $\lambda_{\times}$ exibe um valor máximo após o qual tende para o valor nulo para campos magnéticos de saturação.

Outro aspecto a ressaltar se refere à razão R da equação (4.196) a qual relaciona as variações $\Delta \lambda_{\parallel}$ e $\Delta \lambda_{\perp}$ para campos de saturação. Kagan e Maksimov [51] mostraram que $R = 3/2$ para todos os gases poliatômicos; na tabela 4.1 apresentamos os valores de R obtidos experimentalmente para alguns gases poliatômicos. O gráfico da figura 4.7, obtido da equação (4.196), mostra a variação do parâmetro R para diferentes valores do parâmetro molecular $\kappa = \frac{4I}{ma^2}$.

Coeficientes de Viscosidade Cisalhante

O coeficiente de viscosidade cisalhante para um gás poliatômico submetido a um campo magnético externo deixa de ser um escalar (η_0) e passa a ser representado pelo tensor de quarta ordem $\eta_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}$, o qual apresenta vinte e cinco componentes. Destas, apenas cinco são independentes: três componentes longitudinais (η_1 , η_2 e η_3) relacionadas ao fluxo do gás ao longo de um tubo capilar e duas componentes transversais (η_4 e η_5) relacionadas às direções mutuamente perpendiculares ao fluxo do gás e à direção do campo magnético aplicado (veja

seção 4.6.1).

Na determinação dos coeficientes de viscosidade cisalhante $\Omega_{<i>j>}$ é a a polarização dominante [49] de modo que introduzimos o campo básico definido pela equação (4.15), isto é, $q_{<i>j>}(\mathbf{x}, t) = \int I \Omega_{<i>j>} d\mathbf{c} d\omega$. Através do método combinado utilizamos a equação (4.52) para obter um sistema de equações envolvendo os deviantes do tensor pressão $p_{<i>j>}$, $q_{<i>j>}$ e do gradiente de velocidade $\frac{\partial v_{<i>j>}}{\partial x_{<k>l>}}$ [veja equações (4.201) e (4.202)]. Na resolução deste sistema necessitamos representar, bem como inverter, o tensor de quarta ordem dependente do campo magnético $A_{<i>j><k>l>}$. Isto é feito, com detalhes, no apêndice B. Com estas operações realizadas obtivemos o deviante do tensor pressão na forma da lei de Navier-Stokes, isto é, $p_{<i>j>} = -2\eta_{<i>j><k>l>} \frac{\partial v_{<k>l>}}{\partial x_{<i>j>}}$, com o tensor viscosidade cisalhante dependente do campo magnético dado pela equação (4.226).

Sem perda de generalidade, consideramos o campo magnético orientado na direção x de um sistema de coordenadas cartesianas, de modo que as cinco componentes independentes do tensor viscosidade cisalhante são obtidas. As relações entre as componentes do tensor pressão $p_{<i>j>}$ e do deviante do gradiente de velocidade $\frac{\partial v_{<i>j>}}{\partial x_{<k>l>}}$ são apresentadas na tabela 4.2 e são as mesmas encontradas em [60], obtidas através de considerações de simetria e das relações de Onsager.

Com a polarização $\Omega_{<i>j>}$ o coeficiente de viscosidade longitudinal η_1 não é afetado pelo campo magnético, de modo que a variação relativa $\frac{\Delta\eta_1}{\eta_0} = 0$ [49]; assim, outras polarizações devem ser incluídas na teoria a fim de estabelecer o comportamento do coeficiente η_1 em termos do campo magnético aplicado. Os dados experimentais mostram que as variações relativas de η_1 são muito pequenas [50].

No gráfico da figura 4.8 são apresentadas as variações relativas para os quatro coeficientes de viscosidade cisalhante; os coeficientes η_1 e η_2 são apresentados acoplados pois é desta forma que são medidos. As curvas apresentam o mesmo comportamento daquelas obtidas em [50].

Coeficiente de Viscosidade Volumétrica

O coeficiente de viscosidade volumétrica não é afetado pelo campo magnético se considerarmos na teoria somente a polarização $\Omega_{<i>j>}$. Esta dependência pode ser alcançada de incluímos as polarizações $C_{<i>j>} \Omega_k$ ou $C_{<i>j>} \Omega_{<k>l>}$ [49].

æ

Capítulo 5

Equações Linearizadas de Burnett

5.1 Introdução

A primeira equação constitutiva para o tensor pressão com termos além daqueles que constituem a lei de Navier-Stokes é devida a Maxwell [22], que procurou explicar a força de radiômetro usando a teoria cinética de gases (veja Introdução). Maxwell concluiu que o deviante do tensor pressão $p_{\langle ij \rangle}$ é proporcional ao deviante do gradiente de segunda ordem da temperatura $\frac{\partial^2 T}{\partial x_{\langle i} \partial x_{j \rangle}}$.

Para gases monoatômicos rarefeitos, a equação constitutiva completa para o tensor pressão p_{ij} envolvendo derivadas de segunda ordem dos campos básicos (densidade, velocidade e temperatura) bem como produtos e quadrados derivadas de primeira ordem, foi obtida por Burnett [10]. A equação constitutiva para o fluxo de calor foi obtida por Chapman e Cowling [9]. Na literatura elas são conhecidas como *equações de Burnett*.

As equações de Burnett são importantes no estudo de vários fenômenos tratando de gases rarefeitos como o efeito Scott [24] (veja Introdução) e a propagação de ondas [66].

Nosso objetivo neste capítulo é determinar as equações linearizadas de Burnett para gases poliatômicos. Fazemos isto de duas maneiras distintas: através da teoria cinética de gases e segundo uma teoria fenomenológica.

Na teoria cinética de gases determinamos a terceira aproximação linearizada para a função de distribuição utilizando o método de Chapman-Enskog para resolver a equação de Boltzmann. As moléculas do gás são consideradas como esferas rígidas, perfeitamente elásticas e perfeitamente rugosas que é o modelo de Bryan desenvolvido no capítulo 1.

As equações linearizadas de Burnett são também obtidas através de uma teoria fenomenológica a partir dos resultados da teoria termodinâmica estendida para gases poliatômicos, desenvolvida por Kremer [26, 27]. Nesta teoria o estado macroscópico do gás é caracterizado pelos dezessete campos escalares: densidade de massa, velocidade, tensor pressão, fluxo de calor translacional, densidade de energia da variável interna (posteriormente identificada com a energia rotacional da molécula) e o fluxo de energia da variável interna (posteriormente identificado

com o fluxo de calor rotacional do gás).

Para resolvermos o sistema de equações envolvendo os campos básicos empregamos o método iterativo de Maxwell [28] da teoria cinética. Com a primeira iteração decorrem as leis de Navier-Stokes e Fourier; com a segunda iteração obtemos as equações linearizadas de Burnett.

Na teoria fenomenológica a temperatura é associada ao traço do tensor pressão enquanto que na teoria cinética ela é associada à energia específica total da molécula. Ao relacionarmos estas temperaturas podemos comparar as duas teorias. Além disso, colocamos a densidade de entropia e o fluxo de entropia em termos da temperatura e da pressão dinâmica definidas na teoria cinética e discutimos o papel desempenhado pelas temperaturas nas teorias cinética e fenomenológica, respectivamente.

A equação constitutiva para o tensor pressão de um gás poliatômico apresenta três termos que inexistem para um gás monoatômico rarefeito. Um deles é bem conhecido pois está associado ao divergente da velocidade do gás, tendo como coeficiente a viscosidade volumétrica. Os outros dois são denominados de *pressão térmica* e *pressão de densidade* e são, respectivamente, proporcionais aos laplacianos da temperatura e da densidade. Estes termos também aparecem nas equações constitutivas para um gás monoatômico moderadamente denso [67].

No desenvolvimento da teoria cinética empregamos os resultados do método de Chapman-Enskog desenvolvidos no capítulo 3, enquanto que para a teoria fenomenológica nos baseamos nos resultados de [26, 27]. Os principais resultados deste capítulo estão apresentados em [68].

5.2 Teoria Cinética

5.2.1 Segunda Aproximação para a Função de Distribuição

Nesta seção nos reportamos aos principais resultados obtidos com o método de Chapman-Enskog desenvolvido no capítulo 3, onde consideramos a segunda aproximação $f^{(1)} = f^{(0)} \phi^{(1)}$ para a função de distribuição $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t)$.

Para um gás poliatômico com moléculas modeladas como esferas rugosas, a função de distribuição é solução da equação de Boltzmann (1.59) que, na ausência de forças e torques externos, é escrita como

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = \int (f_1^* f^* - f_1 f) a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c}_1 d\omega_1 \quad (5.1)$$

Como nos capítulos anteriores, empregamos a notação :

$$\begin{aligned} f_1^* &= f_1(\mathbf{x}, \mathbf{c}_1^*, \omega_1^*, t), & f_1 &= f(\mathbf{x}, \mathbf{c}_1, \omega_1, t), \\ f^* &= f(\mathbf{x}, \mathbf{c}^*, \omega^*, t), & f &= f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t), \end{aligned} \quad (5.2)$$

onde as grandezas com asterisco denotam o fato de que não há colisão inversa entre as moléculas.

No método de Chapman-Enskog a solução para a equação (5.1) é suposta ser da forma

$$f = f^{(0)}(1 + \phi^{(1)} + \phi^{(2)} + \dots) = f^{(0)} + f^{(1)} + f^{(2)} + \dots \quad (5.3)$$

onde a primeira aproximação $f^{(0)}$ é a função de distribuição para o equilíbrio

$$f^{(0)} = \frac{\rho}{m} \frac{(mI)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \exp \left\{ - \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right\} \quad (5.4)$$

e $f^{(1)} = f^{(0)}\phi^{(1)}$, $f^{(2)} = f^{(0)}\phi^{(2)}$, $\dots$, são aproximações sucessivas para a função de distribuição de equilíbrio $f^{(0)}$. As funções $\phi^{(i)}$ são denominadas de desvios da função $f^{(0)}$.

Nesta teoria a energia específica ε é dada por

$$\varepsilon = \varepsilon^T + \varepsilon^R, \quad (5.5)$$

onde ε^T representa a energia translacional específica e ε^R a energia interna rotacional específica. Como estamos tratando de uma teoria clássica na qual o princípio da equipartição da energia é válido temos que $\varepsilon^T = \varepsilon^R = \frac{3}{2} \frac{k}{m} T$ e, portanto

$$\varepsilon(T) = 3 \frac{k}{m} T. \quad (5.6)$$

Verificamos na seção 3.2 que a segunda aproximação para a função de distribuição é dada pela equação (3.64),

$$f^{(1)} = f^{(0)}\phi^{(1)} = f^{(0)} \left\{ -\frac{2}{5} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left[\frac{\lambda^T}{\rho} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) + \frac{5}{3} \frac{\lambda^R}{\rho} \left(\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \right] C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right. \\ \left. - \frac{\eta}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 C_i C_j \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} - \frac{\eta_v}{\rho} \frac{m}{kT} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right\}, \quad (5.7)$$

que é uma solução linearizada envolvendo somente gradientes de primeira ordem da temperatura e da velocidade.

Na equação (5.7) os coeficientes λ^T , λ^R , λ , η e η_v são identificados com os coeficientes de transporte para o gás e dados, respectivamente, pelas equações (3.57), (3.59), (3.60), (3.62) e (3.63), as quais reproduzimos a seguir:

- coeficiente de condutividade térmica translacional

$$\lambda^T = \frac{225}{16a^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^3 (2\kappa + 1)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)} \quad (5.8)$$

- coeficiente de condutividade térmica rotacional

$$\lambda^R = \frac{9}{4a^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2 (19\kappa + 3)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)} \quad (5.9)$$

- coeficiente de condutividade térmica

$$\lambda = \lambda^T + \lambda^R = \frac{9}{16a^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2 (50\kappa^2 + 151\kappa + 37)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)} \quad (5.10)$$

- coeficiente de viscosidade cisalhante

$$\eta = \frac{15}{8a^2} \left(\frac{m k T}{\pi} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2}{(13\kappa + 6)} \quad (5.11)$$

- coeficiente de viscosidade volumétrica

$$\eta_v = \frac{1}{32a^2} \left(\frac{m k T}{\pi} \right)^{1/2} \frac{(\kappa + 1)^2}{\kappa} \quad (5.12)$$

Com a segunda aproximação (5.7) para a função de distribuição obtemos a equação constitutiva para o tensor pressão

$$p_{ij} = \int m C_i C_j f dc d\omega = \left(\rho \frac{k}{m} T - \eta_v \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right) \delta_{ij} - 2\eta \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} \quad (5.13)$$

e a equação constitutiva para o vetor fluxo de calor

$$q_i = \int \left(\frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \Omega^2 \right) C_i f dc d\omega = -(\lambda^T + \lambda^R) \frac{\partial T}{\partial x_i} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (5.14)$$

que representam, respectivamente, as leis de Navier-Stokes e de Fourier para o gás poliatômico.

5.2.2 Terceira Aproximação para a Função de Distribuição

Para obter as equações de Burnett para um gás poliatômico vamos escrever a função de distribuição (5.3) na forma

$$f = f^{(0)} (1 + \phi^{(1)} + \phi^{(2)}) = f^{(0)} + f^{(1)} + f^{(2)}, \quad (5.15)$$

onde $f^{(1)}$ é a segunda aproximação para a função $f^{(0)}$ dada pela equação (5.7) e $f^{(2)}$ é a terceira aproximação a ser determinada.

Consideremos inicialmente a descrição macroscópica de um gás poliatômico através da teoria termodinâmica de cinco campos escalares: densidade de massa $\rho(\mathbf{x}, t)$, densidade de momento linear $\rho v_i(\mathbf{x}, t)$ e temperatura $T(\mathbf{x}, t)$. Na teoria cinética estes campos são definidos por

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \int m f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t) dc d\omega, \quad (5.16)$$

$$\rho v_i(\mathbf{x}, t) = \int m C_i f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t) dc d\omega. \quad (5.17)$$

$$T(\mathbf{x}, t) = \frac{m}{3k\rho} \int \left(\frac{1}{2}mC^2 + \frac{1}{2}I\Omega^2 \right) f \, dc \, d\omega, \quad (5.18)$$

com equações de balanço dadas por (3.7) a (3.9):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (5.19)$$

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_i v_j + p_{ij}) = 0, \quad (5.20)$$

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho v_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + p_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = 0. \quad (5.21)$$

Estas equações não constituem um sistema fechado de equações para os campos básicos pois contém os termos constitutivos tensor pressão, definido por

$$p_{ij} = \int m C_i C_j f \, dc \, d\omega \quad (5.22)$$

e o vetor fluxo de calor, definido por

$$q_i = \int \left(\frac{1}{2}mC^2 + \frac{1}{2}I\Omega^2 \right) C_i f \, dc \, d\omega, \quad (5.23)$$

os quais devem ser determinados em termos dos campos básicos $\rho(\mathbf{x}, t)$, $v_i(\mathbf{x}, t)$ e $T(\mathbf{x}, t)$.

Por sua vez, a determinação dos termos constitutivos p_{ij} e q_i depende do conhecimento da segunda aproximação $f^{(2)}$ para a função de distribuição $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t)$. Para determiná-la, vamos substituir a equação (5.15) na equação de Boltzmann (5.1); então, obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (f^{(0)} + f^{(1)}) + c_i \frac{\partial}{\partial x_i} (f^{(0)} + f^{(1)}) = \int [f^{*(0)} (f_1^{*(1)} + f_1^{*(2)}) \\ + f_1^{*(0)} (f^{*(1)} + f^{*(2)}) - f^{(0)} (f_1^{(1)} + f_1^{(2)}) - f_1^{(0)} (f^{(1)} + f^{(2)})] a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) \, d\mathbf{k} \, dc_1 \, d\omega_1, \end{aligned} \quad (5.24)$$

onde mantivemos: no primeiro membro desta equação somente as derivadas das funções $f^{(0)}$ e $f^{(1)}$ pois são elas que geram os desvios $\phi^{(1)} = f^{(1)}/f^{(0)}$ e $\phi^{(2)} = f^{(2)}/f^{(0)}$ da função de distribuição $f^{(0)}$; no segundo membro, somente os termos lineares em $f^{(1)}$ e $f^{(2)}$ pois estamos interessados numa teoria linearizada. Além disso, empregamos a relação $f_1^{*(0)} f^{*(0)} = f_1^{(0)} f^{(0)}$.

A equação (5.24) pode ser escrita na forma compacta

$$\mathcal{D} (f^{(0)} + f^{(1)}) = \mathcal{I}^* [\phi^{(1)}] + \mathcal{I}^* [\phi^{(2)}] \quad (5.25)$$

onde introduzimos os operadores

$$\mathcal{D} = \frac{\partial}{\partial t} + c_i \frac{\partial}{\partial x_i} \quad (5.26)$$

e

$$I^*[\Phi] = \int f_1^{(0)} f^{(0)} (\Phi_1^* + \Phi^* - \Phi_1 - \Phi) a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1. \quad (5.27)$$

Se multiplicarmos a equação (5.25) por uma função arbitrária $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t)$ e integrarmos nas velocidades $\mathbf{c}$ e ω , obtemos

$$\begin{aligned} \int \varphi \mathcal{D} (f^{(0)} + f^{(1)}) d\mathbf{c} d\omega &= \int \varphi I^* [\phi^{(1)}] d\mathbf{c} d\omega + \int \varphi I^* [\phi^{(2)}] d\mathbf{c} d\omega = \\ &= \int \phi^{(1)} \mathcal{I}[\varphi] d\mathbf{c} d\omega + \int \phi^{(2)} \mathcal{I}[\varphi] d\mathbf{c} d\omega \end{aligned} \quad (5.28)$$

onde

$$\mathcal{I}[\varphi] = \int f_1^{(0)} f^{(0)} (\varphi_1' + \varphi' - \varphi_1 - \varphi) a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1. \quad (5.29)$$

A segunda igualdade da equação (5.28) é obtida através da equação (3.24).

Se identificarmos a função arbitrária $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t)$ com os invariantes de soma $\psi = m, mc_i$ e $\frac{1}{2}mc^2 + \frac{1}{2}I\omega^2$, a equação (5.28) se reduz a

$$\int \psi \mathcal{D} (f^{(0)} + f^{(1)}) d\mathbf{c} d\omega = 0. \quad (5.30)$$

Ao aplicarmos o operador definido pela equação (5.26) às equações (5.4) e (5.7), obtemos

$$\begin{aligned} &\int \psi f^{(0)} \left\{ \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{T} \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} - 3 \right) \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{m}{kT} C_i \frac{\partial v_i}{\partial t} \right. \\ &+ (C_i + v_i) \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \frac{1}{T} \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} - 3 \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{m}{kT} C_j \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right] \\ &+ \frac{2}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left[\frac{\lambda^T}{5} \left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) + \frac{\lambda^R}{3} \left(\frac{3}{2} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right] C_i \frac{\partial^2 T}{\partial t \partial x_i} \\ &- \frac{m}{\rho kT} \left[\frac{m}{kT} \eta C_i C_j \frac{\partial^2 v_{<i}}{\partial t \partial x_{j>}} + \eta_v \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial^2 v_i}{\partial t \partial x_i} \right] \\ &+ (C_i + v_i) \left\{ \frac{2}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left[\frac{\lambda^T}{5} \left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) + \frac{\lambda^R}{3} \left(\frac{3}{2} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right] C_j \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_j} \right. \\ &\left. \left. - \frac{1}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left[\eta C_k C_j \frac{\partial^2 v_{<j}}{\partial x_i \partial x_{k>}} + \frac{kT}{m} \eta_v \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial^2 v_j}{\partial x_i \partial x_j} \right] \right\} d\mathbf{c} d\omega = 0. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Ao igualarmos na equação (5.31) a função ψ aos invariantes de soma m, mc_i e $\frac{1}{2}mc^2 + \frac{1}{2}I\omega^2$ e realizarmos as integrações nas velocidades, obtemos as seguintes equações de balanço:

• balanço de massa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0 \quad (5.32)$$

- balanço de densidade de momento linear

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \rho v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho \frac{k}{m} T \right) - 2\eta \frac{\partial^2 v_{<i}}{\partial x_j \partial x_j} - \eta_v \frac{\partial^2 v_j}{\partial x_i \partial x_j} = 0 \quad (5.33)$$

- balanço de densidade de energia

$$3\rho \frac{k}{m} \frac{\partial T}{\partial t} + 3\rho \frac{k}{m} v_i \frac{\partial T}{\partial x_i} + \rho \frac{k}{m} T \frac{\partial v_i}{\partial x_i} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_i} = 0. \quad (5.34)$$

As equações (5.32) a (5.34) representam as equações linearizadas para um fluido de Navier-Stokes e Fourier para o qual o tensor pressão é dado por $p_{ij} = \left(\rho \frac{k}{m} T - \eta_v \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) \delta_{ij} - 2\eta \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_j}$ e o fluxo de calor por $q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i}$. Vamos empregar as equações (5.32) a (5.34) para eliminar as derivadas temporais da equação (5.31); podemos então escrever a equação (5.25) como:

$$\begin{aligned} f^{(0)} \left\{ -\frac{1}{3} \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \frac{m}{kT} C_i C_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{1}{T} \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} - 4 \right) C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right. \\ + \left\{ \frac{m}{3k\rho} (\lambda^T + \lambda^R) \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} - 3 \right) + \frac{\eta_v}{\rho T} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right. \\ + \left. \left. \frac{2}{3\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 C^2 \left[\frac{\lambda^T}{5} \left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) + \frac{\lambda^R}{3} \left(\frac{3}{2} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right] \right\} \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_i} \right. \\ + \frac{2}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left[\frac{\lambda^T}{5} \left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) + \frac{\lambda^R}{3} \left(\frac{3}{2} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) + \frac{k}{2m} \eta \right] C_i C_j \frac{\partial^2 T}{\partial x_{<i} \partial x_j} \\ - \frac{4}{5} \frac{m}{\rho k T} \eta \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) C_i \frac{\partial^2 v_{<i}}{\partial x_j \partial x_j} - \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \frac{\eta}{\rho} C_{<i} C_j C_k \frac{\partial^2 v_{<j}}{\partial x_i \partial x_k} \\ + \frac{2}{3} \frac{T}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left[\frac{\lambda^T}{5} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) + \frac{\lambda^R}{3} \left(\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) - \frac{3}{2} \frac{k}{m} \eta_v \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} - 1 \right) \right] C_i \frac{\partial^2 v_j}{\partial x_i \partial x_j} \\ + \frac{m}{k\rho^2 T} \eta_v C_i C_j \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_{<i} \partial x_j} + \frac{\eta_v}{\rho^2} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_i} \Big\} = I^* [\phi^{(1)}] + I^* [\phi^{(2)}], \quad (5.35) \end{aligned}$$

que é a equação integral linearizada para os desvios $\phi^{(1)}$ e $\phi^{(2)}$.

O desvio $\phi^{(1)}$ é solução da equação integral (3.32) a qual pode ser escrita como

$$f^{(0)} \left\{ -\frac{1}{3} \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \frac{m}{kT} C_i C_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{C_i}{T} \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} - 4 \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} \right\} = I^* [\phi^{(1)}]. \quad (5.36)$$

Assim, se subtrairmos a equação (5.36) da (5.35), resulta

$$f^{(0)} \left\{ \left\{ \frac{m}{3k\rho} (\lambda^T + \lambda^R) \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} - 3 \right) + \frac{\eta_v}{\rho T} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2}{3\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 C^2 \left[\frac{\lambda^T}{5} \left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) + \frac{\lambda^R}{3} \left(\frac{3}{2} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right] \left\} \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_i} \right. \\
& + \frac{2}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left[\frac{\lambda^T}{5} \left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) + \frac{\lambda^R}{3} \left(\frac{3}{2} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) + \frac{k}{2m} \eta \right] C_i C_j \frac{\partial^2 T}{\partial x_{<i} x_{j>}} \\
& - \frac{4}{5} \frac{m}{\rho kT} \eta \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) C_i \frac{\partial^2 v_{<i}}{\partial x_j \partial x_{j>}} - \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \frac{\eta}{\rho} C_{<i} C_j C_{k>} \frac{\partial^2 v_{<j}}{\partial x_i \partial x_{k>}} \\
& + \frac{2}{3} \frac{T}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left[\frac{\lambda^T}{5} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) + \frac{\lambda^R}{3} \left(\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) - \frac{3}{2} \frac{k}{m} \eta_v \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} - 1 \right) \right] C_i \frac{\partial^2 v_j}{\partial x_i \partial x_j} \\
& + \frac{m}{k\rho^2 T} \eta_v C_i C_j \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_{<i} \partial x_{j>}} + \frac{\eta_v}{\rho^2} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_i} \left\} = T^* [\phi^{(2)}], \quad (5.37)
\end{aligned}$$

que é a equação integral para o desvio $\phi^{(2)}$.

A equação (5.37) pode ser escrita, em termos de polinômios de Sonine (veja Apêndice D) na seguinte forma:

$$\begin{aligned}
& f^{(0)} \left\{ -\frac{m}{3\rho kT} \left\{ \frac{8}{5} \lambda^T S_{1/2}^{(2)}(\beta C^2) + \left(\lambda^R - \lambda^T + 3 \frac{k}{m} \eta_v \right) [S_{1/2}^{(1)}(\beta C^2) - S_{1/2}^{(1)}(\beta \Omega^2)] \right. \right. \\
& + \frac{4}{3} \lambda^R S_{1/2}^{(1)}(\beta C^2) S_{1/2}^{(1)}(\beta \Omega^2) \left. \right\} \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_i} - \frac{\eta_v}{\rho^2} [S_{1/2}^{(1)}(\beta C^2) - S_{1/2}^{(1)}(\beta \Omega^2)] \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_i} \\
& + \frac{2}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left[\frac{\lambda^T}{5} S_{5/2}^{(1)}(\beta C^2) + \frac{\lambda^R}{3} S_{5/2}^{(1)}(\beta \Omega^2) - \frac{1}{5} \left(\lambda^T + \frac{5}{2} \frac{k}{m} \eta \right) S_{5/2}^{(0)}(\beta C^2) \right. \\
& - \left. \frac{2}{3} \lambda^R S_{5/2}^{(0)}(\beta \Omega^2) \right] C_{<i} C_{j>} \frac{\partial^2 T}{\partial x_{<i} \partial x_{j>}} + \frac{m}{\rho^2 kT} \eta S_{5/2}^{(0)}(\beta C^2) C_i C_j \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_{<i} x_{j>}} \\
& + \frac{4}{5} \frac{m}{\rho kT} \eta S_{3/2}^{(1)}(\beta C^2) C_i \frac{\partial^2 v_{<i}}{\partial x_j \partial x_{j>}} - \frac{2}{3} \frac{T}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left[\frac{1}{5} \left(\lambda^T - \frac{15}{2} \frac{k}{m} \eta_v \right) S_{3/2}^{(1)}(\beta C^2) \right. \\
& + \frac{1}{3} \left(\lambda^R + \frac{9}{2} \frac{k}{m} \eta_v \right) S_{3/2}^{(1)}(\beta \Omega^2) - \frac{1}{3} \left(\lambda^R - \frac{9}{2} \frac{k}{m} \eta_v \right) S_{3/2}^{(0)}(\beta \Omega^2) \left. \right] C_i \frac{\partial^2 v_j}{\partial x_i \partial x_j} \\
& - \left. \frac{\eta}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 S_{7/2}^{(0)}(\beta C^2) C_{<i} C_j C_{k>} \frac{\partial^2 v_j}{\partial x_i \partial x_k} \right\} \\
& = \int f_1^{(0)} f^{(0)} (\phi_1^{(2)'} + \phi^{(2)'} - \phi_1^{(2)} - \phi^{(2)}) a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c}_1 d\omega_1, \quad (5.38)
\end{aligned}$$

onde $\beta = m/2kT$.

A solução geral para o desvio $\phi^{(2)}$ da equação integral (5.38) consiste de uma combinação linear da solução da equação homogênea com uma solução particular da mesma equação. A solução da equação homogênea é formada por uma combinação linear dos invariantes de soma. A solução particular pode ser construída através de uma combinação linear de segundos gradientes dos campos básicos tendo como coeficientes polinômios de Sonine nas velocidades C e Ω . Assim, podemos escrever que

$$\begin{aligned}
\phi^{(2)} = & \sum_{r,s=0}^{\infty} \left[d_{rs}^{(1)} S_{1/2}^{(r)} (\beta C^2) S_{1/2}^{(s)} (\beta \Omega^2) \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_i} + d_{rs}^{(2)} S_{1/2}^{(r)} (\beta C^2) S_{1/2}^{(s)} (\beta \Omega^2) \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_i} \right. \\
& + d_{rs}^{(3)} S_{5/2}^{(r)} (\beta C^2) S_{5/2}^{(s)} (\beta \Omega^2) C_i C_j \frac{\partial^2 T}{\partial x_{<i} \partial x_{j>}} + d_{rs}^{(4)} S_{5/2}^{(r)} (\beta C^2) S_{5/2}^{(s)} (\beta \Omega^2) C_i C_j \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_{<i} \partial x_{j>}} \\
& + d_{rs}^{(5)} S_{3/2}^{(r)} (\beta C^2) S_{1/2}^{(s)} (\beta \Omega^2) C_i \frac{\partial^2 v_{<i}}{\partial x_j \partial x_{j>}} + d_{rs}^{(6)} S_{3/2}^{(r)} (\beta C^2) S_{3/2}^{(s)} (\beta \Omega^2) C_i \frac{\partial^2 v_j}{\partial x_i \partial x_j} \\
& \left. + d_{rs}^{(7)} S_{7/2}^{(r)} (\beta C^2) S_{7/2}^{(s)} (\beta \Omega^2) C_{<i} C_j C_k \frac{\partial^2 v_{<j}}{\partial x_i \partial x_{k>}} \right] + \alpha^{(1)} + \alpha_i^{(2)} C_i + \alpha^{(3)} \left(C^2 + \frac{I}{m} \Omega^2 \right). \quad (5.39)
\end{aligned}$$

Das definições dos campos básicos, equações (5.16) a (5.18), verificamos que o desvio $\phi^{(2)}$ está restrito à condição de vínculo

$$\int \psi f^{(0)} \phi^{(2)} dc d\omega = 0, \quad (5.40)$$

onde ψ representa os invariantes de soma.

Se substituirmos a equação (5.39) na (5.40) e identificarmos a função ψ aos invariantes de soma, após realizarmos as integrações nas velocidades c e ω com o emprego da condição de ortogonalidade para os polinômios de Sonine, obtemos seguintes relações entre coeficientes da equação (5.39):

$$\bullet \psi = m$$

$$\alpha^{(1)} + 6 \frac{kT}{m} \alpha^{(3)} + d_{00}^{(1)} \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_i} + d_{00}^{(2)} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_i} = 0 \quad (5.41)$$

$$\bullet \psi = mc_i$$

$$\alpha_i^{(2)} + d_{00}^{(5)} \frac{\partial^2 v_{<i}}{\partial x_j \partial x_{j>}} + d_{00}^{(6)} \frac{\partial^2 v_j}{\partial x_i \partial x_j} = 0 \quad (5.42)$$

$$\bullet \psi = \frac{1}{2} m C^2 + \frac{1}{2} I \omega^2$$

$$2\alpha^{(1)} + 16 \frac{kT}{m} \alpha^{(3)} + (2d_{00}^{(1)} - d_{10}^{(1)} - d_{01}^{(1)}) \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_i} + (2d_{00}^{(2)} - d_{10}^{(2)} - d_{01}^{(2)}) \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_i} = 0 \quad (5.43)$$

Vamos considerar a primeira aproximação para a solução (5.39) que contem somente termos em C^2 e Ω^2 na expansão infinita de polinômios de Sonine; assim, se determinarmos os coeficientes $\alpha^{(1)}$, $\alpha_i^{(2)}$ e $\alpha^{(3)}$ do sistema de equações (5.41) a (5.43), substituirmos na equação (5.40) e mantivermos apenas os termos que fornecem contribuições não nulas nas integrações para o tensor pressão p_{ij} e para o vetor fluxo de calor q_i , obtemos:

$$\begin{aligned}
\phi^{(2)} = & d_1 \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_i} + d_2 \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_i} + d_3 C_i C_j \frac{\partial^2 T}{\partial x_{<i} \partial x_{j>}} \\
& + d_4 C_i C_j \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_{<i} \partial x_{j>}} + \left[d_5 \left(\frac{3}{2} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) + d_6 \left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) \right] C_i \frac{\partial^2 v_{<i}}{\partial x_j \partial x_{j>}} \\
& + \left[d_7 \left(\frac{3}{2} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) + d_8 \left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) \right] C_i \frac{\partial^2 v_j}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (5.44)
\end{aligned}$$

onde redefinimos:

$$\begin{aligned}
d_1 = 2 \left(d_{01}^{(1)} - d_{10}^{(1)} \right), \quad d_2 = 2 \left(d_{01}^{(2)} - d_{10}^{(2)} \right), \quad d_3 = d_{00}^{(3)}, \quad d_4 = d_{00}^{(4)}, \\
d_5 = d_{01}^{(5)}, \quad d_6 = d_{10}^{(6)}, \quad d_7 = d_{01}^{(7)}, \quad d_8 = d_{10}^{(8)}. \quad (5.45)
\end{aligned}$$

Ao substituírmos o desvio $\phi^{(2)}$ da equação (5.44) na equação integral (5.37) e igualarmos os coeficientes dos gradientes de mesma ordem dos campos, obtemos as seguintes equações integrais:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{3} f^{(0)} \left\{ \frac{m (\lambda^T + \lambda^R)}{\rho kT} \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} - 3 \right) + 3 \frac{\eta_v}{\rho T} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right. \\
\left. + \frac{2}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left[\frac{\lambda^T}{5} \left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) + \frac{\lambda^R}{\rho} \left(\frac{3}{2} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right] C^2 \right\} = d_1 \mathcal{I} \left[\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{mC^2}{2kT} \right], \quad (5.46)
\end{aligned}$$

$$\frac{\eta_v}{\rho^2} f^{(0)} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) = d_2 \mathcal{I} \left[\frac{I\Omega^2}{2kT} - \frac{mC^2}{2kT} \right], \quad (5.47)$$

$$\frac{2}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 f^{(0)} \left[\frac{\lambda^T}{5} \left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) + \frac{\lambda^R}{3} \left(\frac{3}{2} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) + \frac{k \eta}{m \rho} \right] C_{<i} C_{j>} = d_3 \mathcal{I} [C_{<i} C_{j>}], \quad (5.48)$$

$$\frac{m}{\rho^2 kT} f^{(0)} C_{<i} C_{j>} = d_4 \mathcal{I} [C_{<i} C_{j>}], \quad (5.49)$$

$$-\frac{4}{5} \frac{m}{kT} \frac{\eta}{\rho} \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) C_i = d_5 \mathcal{I} \left[\left(\frac{5}{2} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) C_i \right] + d_6 \mathcal{I} \left[\left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) C_i \right]. \quad (5.50)$$

$$-\frac{T}{\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 f^{(0)} \left[\frac{k}{m} \eta_v \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} - 1 \right) + \frac{2}{15} \lambda^T \left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) + \frac{2}{9} \lambda^R \left(\frac{3}{2} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right] C_i$$

$$= d_7 \mathcal{I} \left[\left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) C_i \right] + d_8 \mathcal{I} \left[\left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) C_i \right]. \quad (5.51)$$

Multiplicando as equações (5.46) e (5.47) por $\left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) dc d\omega$, as equações (5.48) e (5.49) por $C_{<} C_{>} dc d\omega$ e integrando as equações resultantes nas velocidades, obtemos:

$$d_1 = - \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \left(3 \frac{k}{m} \eta_v + \lambda^R - \lambda^T \right), \quad (5.52)$$

$$d_2 = -3 \frac{m}{kT} \frac{\eta_v^2}{\rho^3}, \quad (5.53)$$

$$d_3 = - \frac{m^2}{k^2 T^3} \left(\eta - \frac{2}{5} \frac{m}{k} \lambda^T \right) \frac{\eta}{\rho^2}, \quad (5.54)$$

$$d_4 = - \frac{m^2}{kT} \frac{\eta^2}{\rho^3}. \quad (5.55)$$

Multiplicando a equação (5.50) sucessivamente por $\left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) C_i dc d\omega$ e $\left(\frac{5}{2} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) dc d\omega$ e realizando as integrações nas velocidades, resultam:

$$(5\kappa) d_5 - (17\kappa + 4) d_6 = \frac{3}{2\sqrt{\pi}} \frac{(\kappa + 1)^2}{ma^2} \left(\frac{m}{\rho} \right)^2 \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \eta, \quad (5.56)$$

e

$$d_6 = \frac{3(2\kappa^2 + 2\kappa + 1)}{5\kappa} d_5. \quad (5.57)$$

Resolvendo este sistema de equações, temos:

$$d_5 = - \frac{15}{2\sqrt{\pi}} \frac{1}{ma^2} \left(\frac{m}{\rho} \right)^2 \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \frac{\kappa(\kappa + 1)^2}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)} \eta, \quad (5.58)$$

e

$$d_6 = - \frac{9}{2\sqrt{\pi}} \frac{1}{ma^2} \left(\frac{m}{\rho} \right)^2 \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \frac{(\kappa + 1)^2 (2\kappa^2 + 2\kappa + 1)}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)} \eta. \quad (5.59)$$

Ao multiplicarmos a (5.51) sucessivamente por $\left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) C_i dc d\omega$ e $\left(\frac{5}{2} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) dc d\omega$ e realizando as integrações nas velocidades, obtemos o seguinte sistema de equações:

$$(5\kappa) d_7 - (17\kappa + 4) d_8 = \frac{15}{8\sqrt{\pi}} \frac{(\kappa + 1)^2}{ma^2} \left(\frac{m}{\rho} \right)^2 \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \left(\eta_v - \frac{2}{15} \frac{m}{k} \lambda^T \right), \quad (5.60)$$

e

$$3(2\kappa^2 + 2\kappa + 1) d_7 - (5\kappa) d_8 = \frac{9}{8\sqrt{\pi}} \frac{(\kappa + 1)^2}{ma^2} \left(\frac{m}{\rho} \right)^2 \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \left(\eta_v + \frac{2}{9} \frac{m}{k} \lambda^T \right), \quad (5.61)$$

com soluções

$$d_7 = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{m}{a^2 \rho^2} \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \frac{(\kappa+1)^2}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)} \left[25\kappa \left(\frac{2}{15} \frac{m}{k} \lambda^T - \eta \right) + 3(17\kappa + 4) \left(\frac{2}{9} \frac{m}{k} \lambda^R + \eta \right) \right], \quad (5.62)$$

e

$$d_8 = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{m}{a^2 \rho^2} \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \frac{(\kappa+1)^2}{(102\kappa^3 + 101\kappa^2 + 75\kappa + 12)} \left[(2\kappa^2 + 2\kappa + 1) \left(\frac{2}{15} \frac{m}{k} \lambda^T - \eta \right) + \kappa \left(\frac{2}{9} \frac{m}{k} \lambda^R + \eta \right) \right]. \quad (5.63)$$

Assim, a segunda aproximação para a função de distribuição pode ser escrita, através da equação (5.44), como

$$f^{(2)} = f^{(0)} \phi^{(2)} = f^{(0)} \left\{ d_1 \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_i} + d_2 \left(\frac{mC^2}{2kT} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_i} + d_3 C_i C_j \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_j} + d_4 C_i C_j \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_j} + \left[d_5 \left(\frac{3}{2} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) + d_6 \left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) \right] C_i \frac{\partial^2 v_{<i}}{\partial x_i \partial x_j} + \left[d_7 \left(\frac{3}{2} - \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) + d_8 \left(\frac{5}{2} - \frac{mC^2}{2kT} \right) \right] C_i \frac{\partial^2 v_j}{\partial x_i \partial x_j} \right\}. \quad (5.64)$$

com os coeficientes d_i dados pelas equações (5.52), (5.53), (5.54), (5.55), (5.58), (5.59), (5.62) e (5.63).

Tendo determinado a função $f^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \omega, t)$, podemos calcular o tensor pressão p_{ij} e o vetor fluxo de calor q_i bem como os respectivos coeficientes de transporte. É o que faremos na seção seguinte.

5.2.3 Coeficientes de Transporte para as Equações Linearizadas de Burnett

Com a terceira aproximação para a função de distribuição (5.15) o tensor pressão, definido pela equação (5.22), é escrito como

$$p_{ij} = \int m C_i C_j f^{(0)} (1 + \phi^{(1)} + \phi^{(2)}) d\mathbf{c} d\omega. \quad (5.65)$$

Tendo em conta a solução para a segunda aproximação dada pela equação (5.13), podemos escrever a equação anterior como

$$p_{ij} = \left(\rho \frac{k}{m} T - \eta_v \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right) \delta_{ij} - 2\eta \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} + \int m C_i C_j f^{(0)} \phi^{(2)} dc d\omega, \quad (5.66)$$

onde η e η_v são dados, respectivamente, pelas equações (5.11) e (5.12).

Inserindo o desvio $\phi^{(2)}$ da equação (5.64) na equação anterior e realizando as integrações nas velocidades, obtemos

$$p_{ij} = \left(\rho \frac{k}{m} T - \eta_v \frac{\partial v_r}{\partial x_r} - \beta_1 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_r \partial x_r} - \beta_2 \frac{\partial^2 T}{\partial x_r \partial x_r} \right) \delta_{ij} - 2\eta \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} - 2\beta_3 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_{<i} \partial x_{j>}} + \beta_4 \frac{\partial^2 T}{\partial x_{<i} \partial x_{j>}}, \quad (5.67)$$

onde

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 3 \left(\frac{\eta_v}{\rho} \right)^2, & \beta_2 &= \frac{m}{kT} \left(\lambda^R - \lambda^T + 3 \frac{k}{m} \eta_v \right) \frac{\eta_v}{\rho}, \\ \beta_3 &= \left(\frac{\eta}{\rho} \right)^2, & \beta_4 &= \frac{4}{5} \frac{m}{kT} \left(\lambda^T - \frac{5}{2} \frac{k}{m} \eta \right) \frac{\eta}{\rho}. \end{aligned} \quad (5.68)$$

Para o traço do tensor pressão, temos

$$\frac{1}{3} p_{rr} = \rho \frac{k}{m} T + \Pi, \quad (5.69)$$

de modo que a equação (5.67) pode ser escrita como

$$p_{ij} = \left(\rho \frac{k}{m} T + \Pi \right) \delta_{ij} - 2\eta \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} - 2\beta_3 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_{<i} \partial x_{j>}} + \beta_4 \frac{\partial^2 T}{\partial x_{<i} \partial x_{j>}}, \quad (5.70)$$

onde a pressão dinâmica Π é dada por

$$\Pi = -\eta \frac{\partial v_r}{\partial x_r} - \beta_1 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_r \partial x_r} - \beta_2 \frac{\partial^2 T}{\partial x_r \partial x_r}. \quad (5.71)$$

Ao compararmos a equação (5.67) com a expressão para o tensor pressão que decorre da segunda aproximação para a função de distribuição dada pela equação (5.13), verificamos que a primeira apresenta termos adicionais: no traço, um termo proporcional ao laplaciano da densidade, denominado *pressão de densidade* e um termo proporcional ao laplaciano da temperatura, denominado *pressão térmica*, enquanto que na parte sem traço há dois termos proporcionais a gradientes de segunda ordem da densidade e da temperatura, respectivamente. Além disso, verificamos das equações (5.68) que os coeficientes β_1 e β_3 são positivos semidefinidos enquanto que os coeficientes β_2 e β_4 permanecem com seus sinais indeterminados.

Com a terceira aproximação para a função de distribuição (5.15) o vetor fluxo de calor (5.23) pode ser escrito como

$$q_i = \int \left(\frac{mC^2}{2} + \frac{I\Omega^2}{2} \right) C_i f^{(0)} (1 + \phi^{(1)} + \phi^{(2)}) d\mathbf{c} d\omega. \quad (5.72)$$

Considerando a equação (5.4) para a segunda aproximação da função de distribuição, podemos escrever a equação anterior como

$$q_i = -(\lambda^T + \lambda^R) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \int \left(\frac{mC^2}{2} + \frac{I\Omega^2}{2} \right) C_i f^{(0)} \phi^{(2)} d\mathbf{c} d\omega, \quad (5.73)$$

onde λ^T e λ^R são os coeficientes de condutividade térmica rotacional e translacional dados, respectivamente, pelas equações (5.8) e (5.9).

Se inserirmos o desvio $\phi^{(2)}$ da equação (5.44) na equação anterior e realizarmos as integrações nas velocidades, obtemos

$$q_i = -(\lambda^T + \lambda^R) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \gamma_1 \frac{\partial^2 v_{<i}}{\partial x_j \partial x_j} - \gamma_2 \frac{\partial^2 v_j}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (5.74)$$

onde

$$\gamma_1 = \frac{4}{5} \frac{m}{k} \frac{1}{\rho} \eta \lambda^T, \quad (5.75)$$

e

$$\gamma_2 = \frac{2}{15} \left(\frac{m}{k} \right)^2 \frac{\lambda^T}{\rho} \left[\lambda^T + \frac{4}{15} \frac{(19\kappa + 3)}{(2\kappa + 1)(\kappa + 1)} \lambda^R - \frac{3}{10} \frac{k}{m} \frac{(50\kappa^2 - \kappa + 13)}{(2\kappa + 1)(\kappa + 1)} \eta_v \right]. \quad (5.76)$$

Comparando as equações (5.14) e (5.74) para o vetor fluxo de calor verificamos que esta última apresenta termos adicionais proporcionais a gradientes de segunda ordem da velocidade. Além disso, das equações (5.75) e (5.76) verificamos que o coeficiente de transporte γ_1 é positivo semidefinido, enquanto que o sinal do coeficiente γ_2 permanece indeterminado.

Assim, através da teoria cinética de gases, determinamos as equações linearizadas de Burnett (5.67) e (5.74) para um gás poliatômico com as moléculas consideradas como esferas rugosas. Observamos que os coeficientes destas equações são funções da temperatura T e da densidade ρ sendo que a massa m , o diâmetro a e o momento de inércia I da molécula são consideradas grandezas conhecidas.

No entanto, para aplicar os resultados obtidos duas condições devem ser preenchidas pelo gás poliatômico:

(i) as moléculas constituintes devem ser esfericamente simétricas, pois utilizamos o modelo de esferas rugosas:

(ii) a razão $\gamma = c_p/c_v$ entre os calores específicos do gás deve ser próxima de 4/3, pois para moléculas com seis graus de liberdade os calores específicos a volume e pressão constantes são dados, respectivamente, por $c_v = 3k/m$ e $c_p = 4k/m$.

Estas condições são verificadas, aproximadamente, pelos seguintes gases poliatômicos: metano (CH_4), tetrafluoreto de carbono (CF_4) e o metano- d_4 (CD_4) nos intervalos de temperatura apresentados na tabela 1.1. Na tabela 1.2 são apresentados valores característicos para os três gases mencionados.

Com os valores da tabela 1.2 verificamos, para os coeficientes de transporte dados pelas equações (5.68), (5.75) e (5.76), que:

- para o CH_4

$$\begin{aligned}\beta_1 &> 0, \quad \beta_2 > 0, \quad \beta_3 > 0, \\ \gamma_1 &> 0, \quad \gamma_2 > 0.\end{aligned}\tag{5.77}$$

- para o CF_4 e CD_4

$$\begin{aligned}\beta_1 &> 0, \quad \beta_2 > 0, \quad \beta_3 > 0, \\ \gamma_1 &> 0, \quad \gamma_2 < 0.\end{aligned}\tag{5.78}$$

Para um gás em repouso ($v_i = 0$) temos, da equação (5.71):

$$\Pi = -\beta_1 \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x_r \partial x_r} - \beta_2 \frac{\partial^2 T}{\partial x_r \partial x_r}.\tag{5.79}$$

Considerando que os coeficientes β_1 e β_2 são positivos para o CH_4 , CF_4 e CD_4 , podemos concluir que:

(i) a pressão dinâmica Π diminui se a densidade ϱ é uniforme e o laplaciano da temperatura T é positivo, ou

(ii) a pressão dinâmica Π diminui se a temperatura T é uniforme mas o laplaciano da densidade ϱ é positivo.

Estes efeitos ocorrem, também, para gases moderadamente densos [67], mas as pressões aumentam sob as condições mencionadas.

A densidade de entropia ϱ_s e o fluxo de entropia ϕ_i para o gás poliatômico são dados, respectivamente, pelas equações (3.128) e (3.130).

5.3 Teoria Fenomenológica

5.3.1 Resultados de uma Teoria Termodinâmica Estendida

Uma teoria fenomenológica para gases poliatômicos com uma variável interna e com base na termodinâmica estendida, foi formulada por Kremer [26, 27]. A energia da variável interna

pode ser identificada com a energia rotacional ou com a energia vibracional da molécula. Nesta seção, apresentaremos os principais resultados obtidos.

A teoria termodinâmica estendida de gases ideais com uma variável interna tem por objetivo a determinação dos dezessete campos escalares seguintes:

$$\begin{aligned}
 \rho & - \text{densidade de massa} \\
 v_i & - \text{velocidade hidrodinâmica} \\
 p_{ij} & - \text{tensor pressão} \\
 q_i^T & - \text{fluxo de calor translacional} \\
 \rho g & - \text{densidade de energia da variável interna} \\
 g_i & - \text{fluxo de energia da variável interna.}
 \end{aligned} \tag{5.80}$$

As equações de balanço para estes campos são:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0, \tag{5.81}$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_i} = \rho F_i, \tag{5.82}$$

$$\frac{\partial p_{ij}}{\partial t} + \frac{\partial p_{ij} v_k}{\partial x_k} + \frac{\partial p_{<ijk>}}{\partial x_k} + \frac{4}{5} \frac{\partial q_i^T}{\partial x_j} + \frac{2}{5} \frac{\partial q_k^T}{\partial x_k} \delta_{ij} + 2 p_{k(i} \frac{\partial v_{j)}}{\partial x_k} = P_{ij}, \tag{5.83}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial q_i^T}{\partial t} + \frac{\partial q_i^T v_k}{\partial x_k} + \frac{1}{2} \frac{\partial p_{ijjk}}{\partial x_k} + p_{<ijk>} \frac{\partial v_j}{\partial x_k} + \frac{2}{5} q_j^T \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{7}{5} q_j^T \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \\
 + \frac{2}{5} q_i^T \frac{\partial v_k}{\partial x_k} - \frac{p_{ij}}{\rho} \frac{\partial p_{jk}}{\partial x_k} - \frac{1}{2} \frac{p_{jj}}{\rho} \frac{\partial p_{ik}}{\partial x_k} = P_i^T,
 \end{aligned} \tag{5.84}$$

$$\rho \left(\frac{\partial g}{\partial t} + v_i \frac{\partial g}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial g_i}{\partial x_i} = -\frac{1}{2} P_{ii}, \tag{5.85}$$

$$\frac{\partial g_i}{\partial t} + \frac{\partial g_i v_k}{\partial x_k} + \frac{\partial g_{ij}}{\partial x_j} + g_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - g \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_j} = P_i^I. \tag{5.86}$$

Estas equações não podem ser consideradas um sistema de equações para os campos básicos (5.80) pois contém grandezas adicionais, as quais são:

$$\begin{aligned}
 p_{<ijk>} & - \text{deviante do fluxo do tensor pressão} \\
 \frac{1}{2} p_{ijjk} & - \text{fluxo do fluxo de calor translacional} \\
 g_{ij} & - \text{fluxo do fluxo de energia da variável interna} \\
 P_{ii}, P_{<ij>}, P_i^T, P_i^I & - \text{termos de produção.}
 \end{aligned} \tag{5.87}$$

O tensor pressão pode ser escrito na forma

$$p_{ij} = p \delta_{ij} + p_{\langle ij \rangle}, \quad (5.88)$$

onde $p_{\langle ij \rangle}$ é o seu deviante e $p = \frac{1}{3} p_{rr}$ é a pressão hidrostática do gás.

A equação térmica de estado para um gás clássico é dada por

$$p = \frac{\rho}{m} k \vartheta, \quad (5.89)$$

e energia translacional específica é escrita como

$$\epsilon^T = \frac{3}{2} \frac{k}{m} \vartheta, \quad (5.90)$$

onde denotamos por ϑ a temperatura do gás. Assim, estas duas grandezas estão relacionadas através de

$$p = \frac{2}{3} \rho \epsilon^T. \quad (5.91)$$

Desta forma, ao determinarmos o tensor pressão p_{ij} da equação (5.88) estamos também obtendo a densidade de energia específica translacional $\rho \epsilon^T$ cujo fluxo é dado pelo vetor fluxo de calor translacional q_i^T .

Podemos decompor a energia específica g da variável interna em duas partes,

$$g = \epsilon^I + \Delta, \quad (5.92)$$

onde ϵ^I representa o valor de equilíbrio e Δ o desvio do equilíbrio. Deste modo podemos, alternativamente, considerar os dezessete campos básicos de (5.80) como sendo:

$$\rho, \quad v_i, \quad p_{ij}, \quad q_i^T, \quad \Delta \quad \text{e} \quad g_i. \quad (5.93)$$

Com as equações (5.90) e (5.92) podemos escrever a energia específica interna como

$$\epsilon = \epsilon^T + g = \frac{3}{2} \frac{k}{m} \vartheta + \epsilon^I + \Delta. \quad (5.94)$$

Assumiremos que as grandezas constitutivas (5.87) dependem materialmente dos campos (5.93) enquanto que o valor de equilíbrio da energia específica da variável interna ϵ^I depende somente da densidade de massa ρ e da pressão p , ou seja

$$\{p_{\langle ijk \rangle}, p_{ijjk}, g_{ij}, P_{ii}, P_{\langle ij \rangle}, P_i^T, P_i^I\} = C(\rho, v_i, p_{ij}, q_i^T, \Delta, g_i), \quad (5.95)$$

$$\epsilon^I = \epsilon^I(\rho, p). \quad (5.96)$$

A substituição de (5.95) e (5.96) nas equações de balanço (5.81) a (5.86) conduz a um sistema de equações de campo para os dezessete campos básicos (5.93). Cada solução deste sistema de equações é denominado de um processo termodinâmico.

As funções constitutivas C da equação (5.95) são completamente gerais. Com o objetivo de restringi-las, Kremer [26, 27] empregou o princípio da entropia e o princípio da indiferença ao referencial [69].

O princípio da entropia estabelece que a desigualdade entrópica

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho s v_i + \phi_i) \geq 0 \quad (5.97)$$

é válida para todo processo termodinâmico. A densidade de entropia ρs e o fluxo de entropia ϕ_i são consideradas grandezas constitutivas que dependem dos campos básicos, ou seja

$$\{\rho s, \phi_i\} = \mathcal{D}(\rho, v_i, p_{ij}, q_i^T, \Delta, g_i). \quad (5.98)$$

O princípio da indiferença ao referencial estabelece que as funções constitutivas C e $\mathcal{D}$ das equações (5.95) e (5.98) devem ter a mesma forma tanto em referenciais inerciais quanto em referenciais não inerciais. Através deste princípio é possível mostrar que as funções constitutivas C e $\mathcal{D}$ não dependem da velocidade v_i e, além disso, são funções isotrópicas das demais variáveis especificadas pela equação (5.93).

Desta forma, as equações (5.95) e (5.98) podem ser escritas como

$$\{p_{\langle ijk \rangle}, p_{ijjk}, g_{ij}, P_{ii}, P_{\langle ij \rangle}, P_i^T, P_i^I\} = \tilde{C}(\rho, p_{ij}, q_i^T, \Delta, g_i), \quad (5.99)$$

$$\{\rho s, \phi_i\} = \tilde{\mathcal{D}}(\rho, p_{ij}, q_i^T, \Delta, g_i), \quad (5.100)$$

sendo $\tilde{C}$ e $\tilde{\mathcal{D}}$ funções isotrópicas.

Nesta teoria, a temperatura ϑ é identificada com o fator integrante da forma pfaffiana $(d\varepsilon|_E - \frac{p}{\rho^2} d\rho)$, cuja integral é a entropia específica em equilíbrio, ou seja

$$ds|_E = \frac{1}{\vartheta} \left(d\varepsilon|_E - \frac{p}{\rho^2} d\rho \right) \quad (5.101)$$

que é a equação de Gibbs. Desta equação decorre a condição de integrabilidade

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_\vartheta = \frac{1}{\rho^2} \left[p - \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_\varepsilon \right]. \quad (5.102)$$

Para um gás ideal, das equações (5.89) e (5.90), concluímos que

$$\left(\frac{\partial \varepsilon^I}{\partial \rho} \right)_\vartheta = 0. \quad (5.103)$$

Assim, a energia específica associada à variável interna independe da densidade ρ , isto é, depende somente da temperatura absoluta ϑ . Deste modo, a equação (5.94) para a energia específica interna ε pode ser escrita como

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \frac{k}{m} \vartheta + \varepsilon^I(\vartheta) + \Delta. \quad (5.104)$$

O equilíbrio é caracterizado como um processo termodinâmico no qual são nulas as as grandezas $p_{\langle ij \rangle} = p_{ij} - p \delta_{ij}$, q_i^T , g_i e Δ bem como todos os termos de produção. Para processos nas vizinhanças do equilíbrio as equações constitutivas (5.99), que decorrem do princípio da entropia e do princípio da indiferença ao referencial, são:

$$p_{\langle ijk \rangle} = 0, \quad (5.105)$$

$$p_{ijjk} = 5 \frac{p^2}{\varrho} \delta_{ik} + 7 \frac{p}{\varrho} p_{\langle ik \rangle}, \quad (5.106)$$

$$g_{ij} = (p \varepsilon^I + p \Delta) \delta_{ij} + \varepsilon^I p_{\langle ij \rangle}, \quad (5.107)$$

$$P_i^T = \alpha_1 q_i^T + \alpha_2 g_i, \quad P_{\langle ij \rangle} = \sigma p_{\langle ij \rangle}, \quad (5.108)$$

$$P_i^I = \chi_1 q_i^T + \chi_2 g_i, \quad P_{ii} = \xi \Delta. \quad (5.109)$$

onde α_1 , α_2 , χ_1 , χ_2 , σ e ξ são coeficientes fenomenológicos os quais são funções de ϱ e ϑ .

A desigualdade entrópica (5.97) impõe as seguintes restrições aos coeficientes dos termos de produção, dados pelas equações (5.108) e (5.109):

$$\alpha_1 \leq 0, \quad \chi_2 \leq 0, \quad \sigma \leq 0, \quad \xi \geq 0, \quad (5.110)$$

$$\alpha_1 \chi_2 - \frac{1}{10} \frac{m}{k} \varepsilon_{\vartheta}^I \left(\alpha_2 + \frac{5}{2} \frac{k}{m} \frac{1}{\varepsilon_{\vartheta}^I} \chi_1 \right)^2 \geq 0, \quad (5.111)$$

onde $\varepsilon_{\vartheta}^I$ é o calor específico da variável interna a volume constante, dado por

$$\varepsilon_{\vartheta}^I = \left(\frac{\partial \varepsilon^I}{\partial \vartheta} \right)_{\varrho}. \quad (5.112)$$

Por outro lado, as equações constitutivas para a densidade de entropia ϱs e para o fluxo de calor ϕ_i , que são obtidas com o princípio da entropia e do princípio da indiferença ao referencial, são dadas por

$$\begin{aligned} \varrho s = \varrho \left(\frac{k}{m} \ln \frac{\vartheta^{3/2}}{\varrho} + \int \frac{\varepsilon_{\vartheta}^I(\vartheta)}{\vartheta} d\vartheta + a_4 \right) + \frac{\varrho}{\vartheta} \Delta - \frac{1}{2} \frac{\varrho}{\vartheta^2 \varepsilon_{\vartheta}^I} \Delta^2 \\ - \frac{1}{4} \frac{1}{p \vartheta} p_{\langle rs \rangle} p_{\langle rs \rangle} - \frac{1}{5} \frac{\varrho}{p^2 \vartheta} q_r^T q_r^T - \frac{1}{2} \frac{1}{p \vartheta^2 \varepsilon_{\vartheta}^I} g_i g_i, \end{aligned} \quad (5.113)$$

e

$$\phi_i = \frac{1}{\vartheta} (q_i^T + g_i) - \frac{1}{\vartheta^2 \varepsilon_{\vartheta}^I} \Delta g_i - \frac{2}{5} \frac{1}{p \vartheta} p_{\langle ir \rangle} q_r^T, \quad (5.114)$$

onde a_4 é uma constante de integração.

Na seção seguinte identificaremos os coeficientes α_1 , α_2 , χ_1 , χ_2 , σ e ξ das equações (5.108) e (5.109), os quais são denominados de coeficientes de transporte.

	Teoria Cinética	Teoria Fenomenológica
temperatura	T	ϑ
traço do tensor pressão	$\frac{1}{3}p_{rr} = \rho \frac{k}{m} T + \Pi$	$\frac{1}{3}p_{rr} = \rho \frac{k}{m} \vartheta$
energia específica interna	$\varepsilon = \frac{3}{2} \frac{k}{m} T + \varepsilon^I(T)$	$\varepsilon = \frac{3}{2} \frac{k}{m} \vartheta + \varepsilon^I(\vartheta) + \Delta$

Tabela 5.1: Comparação entre as duas teorias.

5.3.2 Comparação Entre Grandezas das Duas Teorias

A teoria fenomenológica desenvolvida na seção anterior é análoga ao método dos momentos de Grad [11] desenvolvido na teoria cinética. Se empregarmos as equações de campo desta teoria juntamente com um esquema iterativo da teoria cinética, denominado de iteração Maxwelliana [28], podemos obter as equações constitutivas para o deviante do tensor pressão $p_{\langle ij \rangle}$, para o vetor fluxo de calor translacional q_i^T , para o fluxo de energia da variável interna g_i e para o desvio do equilíbrio Δ da energia específica da variável interna g [26].

Entretanto, do desenvolvimento apresentado na seção 5.2 e na subseção 5.3.1 verificamos que não é possível comparar a teoria cinética com a teoria fenomenológica pois há algumas diferenças entre ambas. As principais são apresentadas na tabela 5.1.

Assim, verificamos que na teoria cinética o tensor pressão apresenta explicitamente o termo de não-equilíbrio (a pressão dinâmica Π) enquanto que na teoria fenomenológica o termo de não-equilíbrio (o desvio Δ) ocorre na expressão para a energia específica interna.

A fim de que a equação (5.104) para a energia específica interna total da teoria fenomenológica se reduza à expressão equivalente da teoria cinética

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \frac{k}{m} T + \varepsilon^I(T), \quad (5.115)$$

vamos relacionar as temperaturas das duas teorias através de

$$\vartheta = T + \Upsilon \Delta. \quad (5.116)$$

onde Υ é um coeficiente a ser determinado. Substituindo a equação anterior na (5.104) e expandindo $\varepsilon^I(T + \Upsilon \Delta)$ em série de Taylor até primeira ordem, pois estamos interessados numa teoria linearizada, obtemos

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \frac{k}{m} T + \varepsilon^I(T) + \left(1 + \varepsilon_T^I + \frac{3}{2} \frac{k}{m} \Upsilon \right) \Delta, \quad (5.117)$$

onde introduzimos o calor específico a volume constante associado à variável interna

$$\varepsilon_T^I = \left(\frac{\partial \varepsilon^I}{\partial T} \right)_\rho. \quad (5.118)$$

Ao compararmos a equação (5.117) com a (5.115), concluímos que

$$\Upsilon = -\frac{1}{\varepsilon_T^I + \frac{3}{2}\frac{k}{m}}. \quad (5.119)$$

Assim, a relação (5.116) entre as temperaturas, torna-se

$$\vartheta = T - \frac{\Delta}{\varepsilon_\vartheta^I + \frac{3}{2}\frac{k}{m}} \quad (5.120)$$

as quais são idênticas para estados de equilíbrio.

Com o objetivo de comparar as equações de Burnett das duas teorias, vamos proceder a uma mudança de variáveis: ao invés de ε e Δ da teoria fenomenológica vamos considerar T e Π da teoria cinética como novas variáveis.

Da definição para o traço do tensor pressão da teoria fenomenológica

$$\frac{1}{3} p_{rr} = \varrho \frac{k}{m} \vartheta, \quad (5.121)$$

e com a equação (5.120), temos

$$\frac{1}{3} p_{rr} = \varrho \frac{k}{m} T - \frac{\varrho \frac{k}{m}}{\varepsilon_T^I + \frac{3}{2}\frac{k}{m}} \Delta. \quad (5.122)$$

Comparando com a equação correspondente da teoria cinética

$$\frac{1}{3} p_{rr} = \varrho \frac{k}{m} T + \Pi, \quad (5.123)$$

concluimos que desvio Δ e a pressão dinâmica Π estão relacionados por

$$\Delta = -\frac{\varepsilon_T^I + \frac{3}{2}\frac{k}{m}}{\varrho \frac{k}{m}} \Pi. \quad (5.124)$$

Assim, a equação (5.120) pode ser escrita como

$$\vartheta = T + \frac{m}{k\varrho} \Pi, \quad (5.125)$$

e a energia específica associada à variável interna, como

$$\varepsilon^I(\vartheta) = \varepsilon^I(T) + \frac{m}{k\varrho} \varepsilon_T^I \Pi. \quad (5.126)$$

5.3.3 Equações de Balanço Linearizadas

Em termos das variáveis T e Π , as equações constitutivas (5.105) a (5.109) da teoria fenomenológica podem ser escritas como:

$$p_{\langle ijk \rangle} = 0, \quad (5.127)$$

$$p_{ijk} = 5 \frac{k}{m} T \left(\rho \frac{k}{m} T + 2\Pi \right) \delta_{ik} + 7 \frac{k}{m} T p_{<ik>,} \quad (5.128)$$

$$g_{ij} = \left[\varepsilon^I(T) \rho \frac{k}{m} T - \left(\frac{3}{2} \frac{k}{m} T - \varepsilon^I(T) \right) \Pi \right] \delta_{ij} + \varepsilon^I(T) p_{<ij>,} \quad (5.129)$$

$$P_i^T = \alpha_1 q_i^T + \alpha_2 g_i, \quad P_{<ij>} = \sigma p_{<ij>,} \quad (5.130)$$

$$P_i^I = \chi_1 q_i^T + \chi_2 g_i, \quad P_{ii} = -\xi \frac{1}{\rho} \frac{m}{k} \left(\varepsilon_T^I + \frac{3}{2} \frac{k}{m} \right) \Pi, \quad (5.131)$$

onde negligenciamos os termos não lineares nos campos.

Em seguida vamos reescrever as equações de balanço (5.81) a (5.86) em termos das variáveis T e Π na forma linearizada, isto é, eliminamos produtos de v_i com gradientes dos campos básicos ou produtos de gradientes destes campos. Assim, obtemos:

- Equação de balanço linearizada para a energia específica total.

Tomando o traço da equação de balanço (5.83) para o tensor pressão, obtemos

$$\frac{\partial p_{rr}}{\partial t} + p_{rr} \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + 2 \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + \frac{2}{3} p_{rr} \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = P_{rr}. \quad (5.132)$$

Das equações (5.92), (5.104) e (5.121) temos

$$\frac{1}{3} p_{rr} = \frac{2}{3} \rho (\varepsilon - g). \quad (5.133)$$

Substituindo a equação (5.133) na (5.132) e adicionando à equação resultante a equação de balanço (5.85) para a energia específica da variável interna g , resulta

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial q_i^T}{\partial x_i} + \frac{\partial g_i}{\partial x_i} + \rho \frac{k}{m} T \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0. \quad (5.134)$$

Da equação (5.115), temos

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \left(\frac{3}{2} \frac{k}{m} T + \varepsilon_T^I \right) \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (5.135)$$

e a equação (5.134) pode ser escrita como

$$\rho \left(\frac{3}{2} \frac{k}{m} T + \varepsilon_T^I \right) \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial q_i^T}{\partial x_i} + \frac{\partial g_i}{\partial x_i} + \rho \frac{k}{m} T \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (5.136)$$

que representa a equação de balanço linearizada para a energia específica total $\varepsilon = \frac{3}{2} \frac{k}{m} T + \varepsilon^I(T)$.

- Equação de balanço linearizada para a pressão dinâmica.

Substituindo a equação (5.131)₂ na equação (5.132) para o traço do tensor pressão, temos

$$\rho \frac{k}{m} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial \Pi}{\partial t} + \frac{2}{3} \frac{\partial q_i^T}{\partial x_i} = \frac{1}{3} \frac{1}{kT} \left(\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \epsilon_T^I \right) \xi \Pi, \quad (5.137)$$

e inserindo nesta equação $\frac{\partial T}{\partial t}$ obtido da equação (5.136), resulta

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} + \frac{\frac{2}{3} \rho \frac{k}{m} T \epsilon_T^I}{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \epsilon_T^I} \frac{\partial v_i}{\partial x_i} - \frac{\frac{k}{m}}{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \epsilon_T^I} \frac{\partial g_i}{\partial x_i} + \frac{\frac{2}{3} \epsilon_T^I}{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \epsilon_T^I} \frac{\partial q_i^T}{\partial x_i} = -\frac{1}{3} \frac{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \epsilon_T^I}{\rho \frac{k}{m}} \xi \Pi, \quad (5.138)$$

que é a equação de balanço linearizada para a pressão dinâmica Π .

- Equação de balanço linearizada para o deviante do tensor pressão.

Tomando a parte sem traço da equação de balanço (5.83) para o tensor pressão e tendo em conta a equação (5.130)₂, após linearização resulta

$$\frac{\partial p_{\langle ij \rangle}}{\partial t} + \frac{4}{5} \frac{\partial q_{\langle i}^T}{\partial x_{j \rangle}} + 2 \rho \frac{k}{m} T \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} = \sigma p_{\langle ij \rangle}, \quad (5.139)$$

que é a equação de balanço linearizada para o deviante do tensor pressão.

- Equação de balanço linearizada para o fluxo de calor translacional.

Inserindo as equações (5.128) e (5.131)₁ na equação para o fluxo de calor translacional (5.84), após linearização obtemos

$$\frac{\partial q_i^T}{\partial t} + \frac{5}{2} \left(\frac{k}{m} \right)^2 \rho T \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{5}{2} \frac{k}{m} T \frac{\partial \Pi}{\partial x_i} + \frac{k}{m} T \frac{\partial p_{\langle ij \rangle}}{\partial x_j} = \alpha_1 q_i^T + \alpha_2 g_i. \quad (5.140)$$

- Equação de balanço linearizada para o fluxo de energia da variável interna.

Das equações (5.86), (5.129), (5.131)₁ e após linearização concluímos que

$$\frac{\partial g_i}{\partial t} + \rho \frac{k}{m} T \epsilon_T^I \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{3}{2} \frac{k}{m} T \frac{\partial \Pi}{\partial x_i} = \chi_1 q_i^T + \chi_2 g_i. \quad (5.141)$$

Tendo obtido as equações de balanço para a pressão dinâmica Π , para o deviante do tensor pressão $p_{\langle ij \rangle}$, para o fluxo de calor translacional q_i^T e para o fluxo de energia da variável interna g_i , passaremos à determinação dos coeficientes de transporte através de um processo iterativo aplicado a este sistema de equações.

5.3.4 Iteração Maxwelliana e as Equações Linearizadas de Burnett

Com o objetivo de obter as equações constitutivas para: a pressão dinâmica Π , o deviante do tensor pressão $p_{\langle ij \rangle}$ e para o fluxo de energia da variável interna g_i , empregaremos um método iterativo da teoria cinética denominado método iterativo de Maxwell [28].

A primeira iteração consiste em substituir no lado esquerdo das equações de campo (5.138) a (5.141) os valores de equilíbrio

$$\Pi^{(0)} = 0, \quad (5.142)$$

$$p_{\langle ij \rangle}^{(0)} = 0, \quad (5.143)$$

$$q_i^{T(0)} = 0, \quad (5.144)$$

$$g_i^{(0)} = 0 \quad (5.145)$$

e, em seguida, calcular os valores correspondentes à primeira iteração: $\Pi^{(1)}$, $p_{\langle ij \rangle}^{(1)}$, $q_i^{T(1)}$ e $g_i^{(1)}$.

Substituindo as equações (5.142), (5.144) e (5.145) no lado esquerdo da equação de balanço (5.138), obtemos

$$\frac{\frac{2}{3} \rho \frac{k}{m} T \varepsilon_T^I}{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \varepsilon_T^I} \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = -\frac{1}{3} \frac{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \varepsilon_T^I}{\rho \frac{k}{m}} \xi \Pi^{(1)}. \quad (5.146)$$

Assim, a pressão dinâmica pode ser escrita como

$$\Pi^{(1)} = -\eta_v \frac{\partial v_i}{\partial x_i}, \quad (5.147)$$

onde identificamos o coeficiente de viscosidade volumétrica por

$$\eta_v = 2 \frac{\rho^2}{\xi} \left(\frac{k}{m} \right)^2 \frac{T \varepsilon_T^I}{\left(\frac{3}{2} + \varepsilon_T^I \right)^2}. \quad (5.148)$$

Com a desigualdade (5.110)₄, concluímos que o coeficiente η_v é uma quantidade positiva semidefinida, isto é

$$\eta_v \geq 0. \quad (5.149)$$

Das equações (5.143), (5.144) e (5.139), temos que

$$2 \rho \frac{k}{m} T \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} = \sigma p_{\langle ij \rangle}^{(1)}, \quad (5.150)$$

ou

$$p_{\langle ij \rangle}^{(1)} = -2 \eta \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}}, \quad (5.151)$$

onde o coeficiente de viscosidade cisalhante é dado por

$$\eta = -\frac{p}{\sigma}. \quad (5.152)$$

Com a desigualdade (5.110)₃ verificamos que o coeficiente de viscosidade cisalhante é uma grandeza positiva semidefinida, isto é

$$\eta \geq 0. \quad (5.153)$$

De (5.142) a (5.145), obtemos o seguinte sistema de equações:

$$\frac{5}{2} \left(\frac{k}{m} \right)^2 \varrho T \frac{\partial T}{\partial x_i} = \alpha_1 q_i^{T(1)} + \alpha_2 g_i^{(1)}, \quad (5.154)$$

$$\varrho \frac{k}{m} T \varepsilon_T^I \frac{\partial T}{\partial x_i} = \chi_1 q_i^{T(1)} + \chi_2 g_i^{(1)}, \quad (5.155)$$

que tem como soluções

$$q_i^{T(1)} = -\lambda^T \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (5.156)$$

e

$$g_i^{(1)} = -\lambda^I \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (5.157)$$

as quais representam relações de Fourier $q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i}$. Nas duas últimas equações identificamos: o coeficiente de condutividade térmica translacional, por

$$\lambda^T = \frac{\frac{5}{2} \left(\frac{k}{m} \right)^2 \varrho T \chi_2 - \frac{k}{m} \varepsilon_T^I \varrho T \alpha_2}{\alpha_2 \chi_1 - \alpha_1 \chi_2}, \quad (5.158)$$

e o coeficiente de condutividade térmica associado à variável interna, por

$$\lambda^I = \frac{\frac{k}{m} \varepsilon_T^I \varrho T \alpha_1 - \frac{5}{2} \left(\frac{k}{m} \right)^2 \varrho T \chi_1}{\alpha_2 \chi_1 - \alpha_1 \chi_2}. \quad (5.159)$$

A segunda iteração consiste em substituir no lado esquerdo das equações de campo (5.138) a (5.141) as primeiras iterações $\Pi^{(1)}$, $p_{<ij>}^{(1)}$, $q_i^{T(1)}$ e $g_i^{(1)}$ e proceder as respectivas linearizações. Para eliminar as derivadas temporais destas equações empregaremos, da equação (5.82)

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} = -\frac{1}{\varrho} \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_j} \quad (5.160)$$

e da equação (5.136)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{\varrho \left(\frac{5}{2} \frac{k}{m} T + \varepsilon_T^I \right)} \left(\frac{\partial q_i^T}{\partial x_i} + \frac{\partial g_i}{\partial x_i} + \varrho \frac{k}{m} T \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right). \quad (5.161)$$

Substituindo a equação (5.147) no lado esquerdo da (5.138) e com o emprego da equação (5.163) obtemos, após linearização, que a pressão dinâmica é dada por

$$\Pi^{(2)} = -\eta_v \frac{\partial v_i}{\partial x_i} - \beta_1 \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x_r \partial x_r} - \beta_2 \frac{\partial^2 T}{\partial x_r \partial x_r}, \quad (5.162)$$

onde os coeficientes β_1 e β_2 são dados por

$$\beta_1 = \frac{3}{2} \frac{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \varepsilon_T^I}{\varepsilon_T^I} \frac{\eta^2}{\varrho^2}, \quad (5.163)$$

e

$$\beta_2 = \frac{m}{\varrho k T} \left[\frac{3}{2} \frac{k}{m} \frac{\lambda^I}{\varepsilon_T^I} + \frac{\varepsilon_T^I + \frac{3}{2} \frac{k}{m}}{\varepsilon_T^I} \eta_v - \lambda^T \right] \eta_v. \quad (5.164)$$

Das equações (5.139), (5.151) e (5.163) resulta, após linearização, que o deviante do tensor pressão é dado por

$$p_{\langle ij \rangle}^{(2)} = -2\eta \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} - 2\beta_3 \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x_{\langle i} \partial x_{j \rangle}} + \beta_4 \frac{\partial^2 T}{\partial x_{\langle i} \partial x_{j \rangle}}, \quad (5.165)$$

onde

$$\beta_3 = \frac{\eta^2}{\varrho} \quad (5.166)$$

e

$$\beta_4 = \frac{4}{5} \frac{m}{\varrho k T} \left(\lambda^T - \frac{5}{2} \frac{k}{m} \eta \right) \eta. \quad (5.167)$$

Da equação (5.152) concluímos que β_3 é uma quantidade positiva semidefinida, isto é

$$\beta_3 \geq 0. \quad (5.168)$$

Com as equações (5.147), (5.151) e (5.100), obtemos

$$\alpha_1 q_i^{T(2)} + \alpha_2 g_i^{(2)} = \frac{5}{2} \left(\frac{k}{m} \right)^2 \varrho T \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{\frac{k}{m} T \lambda^T}{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \varepsilon_T^I} \frac{\partial^2 v_k}{\partial x_i \partial x_k} - \frac{5}{2} \frac{k}{m} T \eta_v \frac{\partial^2 v_k}{\partial x_i \partial x_k} - 2 \frac{k}{m} T \eta \frac{\partial^2 v_{\langle i}}{\partial x_j \partial x_{j \rangle}}. \quad (5.169)$$

Da mesma forma, das equações (5.141), (5.147), (5.157) e (5.161), resulta

$$\chi_1 q_i^{T(2)} + \chi_2 g_i^{(2)} = \varrho \frac{k}{m} T \varepsilon_T^I \frac{\partial T}{\partial x_i} + \left(\frac{3}{2} \frac{k}{m} T \eta_v + \frac{\frac{k}{m} T \lambda^I}{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \varepsilon_T^I} \right) \frac{\partial^2 v_k}{\partial x_i \partial x_k}. \quad (5.170)$$

Ao resolvermos o sistema de equações (5.169) e (5.170), obtemos para o fluxo de calor translacional

$$q_i^{T(2)} = \frac{\frac{k}{m} T}{(\alpha_1 \chi_2 - \alpha_2 \chi_1)} \left\{ \frac{\varrho}{T} \left(\frac{5}{2} \frac{k}{m} T \lambda_2 - \varepsilon_T^I \alpha_2 \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} - 2\eta \chi_2 \frac{\partial^2 v_{\langle i}}{\partial x_j \partial x_{j \rangle}} \right. \\ \left. + \left[\left(\frac{\lambda^T}{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \varepsilon_T^I} - \frac{5}{2} \eta_v \right) \chi_2 - \left(\frac{\lambda^I}{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \varepsilon_T^I} + \frac{3}{2} \eta_v \right) \alpha_2 \right] \frac{\partial^2 v_k}{\partial x_i \partial x_k} \right\}, \quad (5.171)$$

e para o fluxo de energia da variável interna

$$g_i^{(2)} = \frac{\frac{k}{m}T}{(\alpha_2 \chi_1 - \alpha_1 \chi_2)} \left\{ \rho \left(\frac{5}{2} \frac{k}{m} \chi_1 - \varepsilon_T^I \alpha_1 \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} - 2\eta \chi_1 \frac{\partial^2 v_{<i}}{\partial x_j \partial x_j} \right. \\ \left. + \left[\left(\frac{\lambda^T}{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \varepsilon_T^I} - \frac{5}{2} \eta_v \right) \chi_1 - \left(\frac{\lambda^I}{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \varepsilon_T^I} + \frac{3}{2} \eta_v \right) \alpha_1 \right] \frac{\partial^2 v_k}{\partial x_i \partial x_k} \right\}. \quad (5.172)$$

O fluxo de calor total $q_i^{(2)}$ é dado pela adição do termo que representa o fluxo de calor translacional $q_i^{T(2)}$ com o termo que representa o fluxo de energia da variável interna $g_i^{(2)}$, ou seja

$$q_i^{(2)} = q_i^{T(2)} + g_i^{(2)} \quad (5.173)$$

e com as equações (5.171) e (5.172), obtemos

$$q_i^{(2)} = -(\lambda^T + \lambda^I) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \gamma_1 \frac{\partial^2 v_{<i}}{\partial x_j \partial x_j} - \gamma_2 \frac{\partial^2 v_j}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (5.174)$$

onde

$$\gamma_1 = \frac{2}{\rho} \frac{\frac{5}{2} \frac{k}{m} \chi_2 - \varepsilon_T^I \alpha_2}{(\chi_2 - \chi_1)} \eta \lambda^T, \quad (5.175)$$

e

$$\gamma_2 = \frac{\lambda^T}{\frac{5}{2} \frac{k}{m} \rho \chi_2 - \rho \varepsilon_T^I \alpha_2} \left\{ \frac{(\chi_2 - \chi_1)}{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \varepsilon_T^I} \lambda^T + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)}{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \varepsilon_T^I} \lambda^I - \left[\frac{5}{2} (\chi_2 - \chi_1) - \frac{3}{2} (\alpha_1 - \alpha_2) \right] \eta_v \right\}. \quad (5.176)$$

Através da equação (5.123) podemos escrever para o tensor pressão

$$p_{ij}^{(2)} = \frac{1}{3} p_{rr}^{(2)} \delta_{ij} + p_{<ij>}^{(2)} = \left(\rho \frac{k}{m} T + \Pi^{(2)} \right) \delta_{ij} + p_{<ij>}^{(2)} \quad (5.177)$$

e, com as equações (5.162) e (5.165), que

$$p_{ij}^{(2)} = \left(\rho \frac{k}{m} T - \eta_v \frac{\partial v_r}{\partial x_r} - \beta_1 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_r \partial x_r} - \beta_2 \frac{\partial^2 T}{\partial x_r \partial x_r} \right) \delta_{ij} - 2\eta \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_j} - 2\beta_3 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_{<i} \partial x_j} + \beta_4 \frac{\partial^2 T}{\partial x_{<i} \partial x_j}. \quad (5.178)$$

A equação (5.174) para o fluxo de calor $q_i^{(2)}$ e a equação (5.178) para o tensor pressão constituem as equações linearizadas de Burnett para um gás poliatômico com uma variável interna: elas são análogas às equações (5.74) e (5.67) obtidas através da teoria cinética.

5.3.5 Densidade e Fluxo de Entropia

Para um gás poliatômico com uma variável interna a densidade de entropia ρs e o fluxo de entropia ϕ_i são dados, respectivamente, pelas equações (5.113) e (5.114). Se reescrevermos estas equações em termos das variáveis temperatura T e pressão dinâmica Π através das equações (5.124) e (5.125), obtemos, respectivamente

$$\begin{aligned} \rho s = \rho \left[\frac{k}{m} \ln \left(\frac{T^{3/2}}{\rho} \right) + \int \frac{\varepsilon_T^I}{T} dT + a_1 \right] - \frac{m}{k} \Pi \int \frac{\varepsilon_{TT}^I}{T} dT \\ - \frac{m}{\rho k T^2} \left[\frac{3}{4} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{k}{m} \frac{1}{\varepsilon_T^I} \right) - \frac{T^2 m}{2 k} \int \frac{\varepsilon_{TT}^I}{T^2} dT \right] \Pi^2 \\ - \frac{1}{4} \frac{m}{\rho k T^2} p_{\langle rs \rangle} p_{\langle rs \rangle} - \frac{m^2}{5 \rho k^2 T^3} q_r^T q_r^T - \frac{m}{2 \rho k \varepsilon_T^I T^3} g_r g_r, \end{aligned} \quad (5.179)$$

e

$$\phi_i = \frac{1}{T} (q_i^T + g_i) + \frac{m}{\rho k T^2} \left(\frac{3}{2} \frac{k}{m} \frac{1}{\varepsilon_T^I} g_i - q_i^T \right) \Pi - \frac{2}{5} \frac{m}{\rho k T^2} p_{\langle ij \rangle} q_j^T \quad (5.180)$$

onde $\varepsilon_{TT}^I = \frac{\partial \varepsilon_T^I}{\partial T}$.

Algumas observações podem ser feitas à respeito das equações para ρs e ϕ_i . Por exemplo, no limite clássico, quando a variável interna está totalmente excitada decorre da equação (5.118), que o calor específico a volume constante torna-se

$$\varepsilon_T^I = \left(\frac{\partial \varepsilon^I}{\partial T} \right)_\rho = \text{constante} \quad (5.181)$$

de modo que o termo linear em Π não aparece na equação (5.179).

Se associarmos à variável interna graus de liberdade rotacionais clássicos para a molécula do gás a energia interna específica pode ser escrita, através do princípio da equipartição da energia, como

$$\varepsilon^I(T) = \frac{3}{2} \frac{k}{m} T, \quad (5.182)$$

de modo que o calor específico a volume constante é dado por

$$\varepsilon_T^I = \frac{3}{2} \frac{k}{m}, \quad (5.183)$$

e $\varepsilon_{TT}^I = 0$. Desta forma, a equação (5.179) se reduz a:

$$\begin{aligned} \rho s = \rho \left[\frac{k}{m} \ln \left(\frac{T^3}{\rho} \right) + a_1 \right] - \frac{3}{2} \frac{m}{\rho k T^2} \Pi^2 - \frac{1}{4} \frac{m}{\rho k T^2} p_{\langle rs \rangle} p_{\langle rs \rangle} \\ - \frac{m^2}{\rho k^2 T^3} \left(\frac{1}{5} q_r^T q_r^T + \frac{1}{3} g_s^R g_s^R \right) \end{aligned} \quad (5.184)$$

e para o fluxo de entropia, obtemos

$$\phi_i = \frac{1}{T} (q_i^T + q_i^R) + \frac{m}{\rho k T^2} (q_i^R - q_i^T) \Pi - \frac{2}{5} \frac{m}{\rho k T^2} q_j^T p_{<ij>.} \quad (5.185)$$

Nas duas últimas equações identificamos o fluxo de energia da variável interna com o fluxo de calor rotacional, isto é, $g_i = q_i^R$.

As equações (5.184) e (5.185) são idênticas às que são obtidas ao calcularmos a densidade de entropia e o fluxo de entropia na teoria cinética, equações (3.128) e (3.130), através das integrações

$$\rho s = -k \int f \ln f d\mathbf{c} d\omega \quad (5.186)$$

e

$$\phi_i = -k \int C_i f \ln f d\mathbf{c} d\omega. \quad (5.187)$$

com a constante a_1 dada por

$$a_1 = 3 - \ln \left[\frac{1}{2\pi k} \left(\frac{I}{m} \right)^{1/2} \right]^3. \quad (5.188)$$

5.3.6 As Temperaturas ϑ e T como Variáveis Termodinâmicas

Uma parede ideal é caracterizada por não participar ativamente dos processos em estudo. Em particular, ela não armazena ou produz entropia, de modo que o fluxo de entropia de um dos lados da parede é igual ao fluxo de entropia do lado oposto.

Se e_i é um versor normal à parede, podemos escrever que [veja equação (E.18)]

$$[[\phi_i]] e_i = 0, \quad (5.189)$$

onde os colchetes indicam a diferença da grandeza ϕ_i em ambos os lados da parede.

Além disso, uma parede termométrica não armazena energia de modo que o fluxo de calor total $q_i = q_i^T + g_i$, numa direção normal à parede é, também, contínuo, ou seja [veja equação (E.19)]:

$$[[q_i]] e_i = 0. \quad (5.190)$$

Temperatura é uma variável adequada em termodinâmica desde que seja considerada ser facilmente mensurável e, em condições de equilíbrio, seja contínua através de uma parede termométrica. Vamos analisar o que ocorre numa situação próxima do equilíbrio.

Em termos da temperatura ϑ o fluxo de entropia, dado pela equação (5.114), pode ser escrito como

$$\phi_i = \frac{q_i}{\vartheta} - \frac{1}{\vartheta^2 \varepsilon_\vartheta^I} \Delta g_i - \frac{2}{5 p \vartheta} p_{ir} q_r^T, \quad (5.191)$$

que, com as condições dadas pelas equações (5.189) e (5.190), resulta em

$$\left[\frac{1}{\vartheta} \right] q_i e_i = \left[\frac{1}{\vartheta^2 \varepsilon_T^I} \Delta g_i \right] e_i + \left[\frac{2}{5 p \vartheta} p_{<ir> q_r^T} \right] e_i. \quad (5.192)$$

Em termos da temperatura T temos, da equação (5.180)

$$\phi_i = \frac{q_i}{T} + \frac{m}{\rho k T^2} \left(\frac{3}{2} \frac{k}{m} \frac{1}{\varepsilon_T^I} g_i - q_i^T \right) \Pi - \frac{2}{5} \frac{m}{\rho k T^2} p_{<ij> q_j^T} \quad (5.193)$$

e, de forma análoga à obtenção da (5.192), temos:

$$\left[\frac{1}{T} \right] q_i e_i = \left[\frac{m}{\rho k T^2} \left(q_i^T - \frac{3}{2} \frac{k}{m} \frac{1}{\varepsilon_T^I} g_i \right) \Pi \right] e_i + \left[\frac{2}{5} \frac{m}{\rho k T^2} p_{<ij> q_j^T} \right] e_i. \quad (5.194)$$

Das equações (5.192) e (5.194) observamos que em processos que ocorrem próximo do equilíbrio os termos não lineares nos campos podem ser negligenciados e as temperaturas ϑ e T são contínuas. No entanto, como foi observado em [26], a temperatura ϑ (e também T) perde muito do seu valor como variável termodinâmica em processos nos quais os termos não lineares são relevantes pois tanto ϑ quanto T deixam de ser contínuas em paredes idealizadas.

5.3.7 Coeficientes de Transporte das Equações Linearizadas de Burnett

Na seção 5.3.4 obtivemos as equações linearizadas de Burnett para um gás poliatômico com uma variável interna, através de uma teoria fenomenológica. Para o tensor pressão obtivemos a equação (5.178)

$$p_{ij} = \left(\rho \frac{k}{m} T - \eta_v \frac{\partial v_r}{\partial x_r} - \beta_1 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_r \partial x_r} - \beta_2 \frac{\partial^2 T}{\partial x_r \partial x_r} \right) \delta_{ij} - 2\eta \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} - 2\beta_3 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_{<i} \partial x_{j>}} + \beta_4 \frac{\partial^2 T}{\partial x_{<i} \partial x_{j>}}. \quad (5.195)$$

com os coeficientes β_i dados respectivamente, pelas equações (5.164), (5.165), (5.167) e (5.168):

$$\beta_1 = \frac{3}{2} \frac{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \varepsilon_T^I \eta_v^2}{\varepsilon_T^I \rho^2} \quad (5.196)$$

$$\beta_2 = \frac{m}{\rho k T} \left[\frac{3}{2} \frac{k}{m} \frac{\lambda^I}{\varepsilon_T^I} + \frac{\varepsilon_T^I + \frac{3}{2} \frac{k}{m}}{\varepsilon_T^I} \eta_v - \lambda^T \right] \eta_v, \quad (5.197)$$

$$\beta_3 = \frac{\eta^2}{\rho^2} \quad (5.198)$$

e

$$\beta_4 = \frac{4}{5} \frac{m}{\rho k T} \left(\lambda^T - \frac{5}{2} \frac{k}{m} \eta \right) \eta. \quad (5.199)$$

Além disso, concluímos que os coeficientes β_1 e β_3 são positivos semidefinidos, enquanto que os sinais dos coeficientes β_2 e β_4 permanecem indeterminados.

Para o vetor fluxo de calor obtivemos da equação (5.174):

$$q_i = - \left(\lambda^T + \lambda^I \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \gamma_1 \frac{\partial^2 v_{<i}}{\partial x_j \partial x_j} - \gamma_2 \frac{\partial^2 v_j}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (5.200)$$

com os coeficientes γ_i dados respectivamente, pelas equações (5.176) e (5.177):

$$\gamma_1 = \frac{2}{\rho \frac{5}{2} \frac{k}{m} \chi_2 - \varepsilon_T^I \alpha_2} \eta \lambda^T, \quad (5.201)$$

e

$$\gamma_2 = \frac{\lambda^T}{\frac{5}{2} \frac{k}{m} \rho \chi_2 - \rho \varepsilon_T^I \alpha_2} \left\{ \frac{(\chi_2 - \chi_1)}{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \varepsilon_T^I} \lambda^T + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)}{\frac{3}{2} \frac{k}{m} + \varepsilon_T^I} \lambda^I - \left[\frac{5}{2} (\chi_2 - \chi_1) - \frac{3}{2} (\alpha_1 - \alpha_2) \eta \right] \eta \right\}. \quad (5.202)$$

sendo que os sinais dos coeficientes de transporte γ_1 e γ_2 não estão determinados.

Com o objetivo de confrontar os resultados da teoria fenomenológica com aqueles obtidos na seção 5.2.3 através da teoria cinética, consideremos o caso de um gás poliatômico de esferas rugosas. Desta forma, identificamos

$$\varepsilon^I(T) = \frac{3}{2} \frac{k}{m} T, \quad (5.203)$$

$$g_i = q_i^R \quad (5.204)$$

e

$$\lambda^I = \lambda^R. \quad (5.205)$$

A equação (5.203) exprime o fato que a energia específica interna é identificada com a energia específica clássica associada aos tres graus de liberdade rotacionais da molécula; na equação (5.204) identificamos o fluxo de energia da variável interna com o fluxo de calor rotacional e na equação (5.205) igualamos o coeficiente de condutividade térmica, associado à variável interna, ao coeficiente de condutividade térmica rotacional.

Da equação (5.204) temos para o calor específico rotacional a volume constante:

$$\varepsilon_T^I = \left(\frac{\partial \varepsilon^I}{\partial T} \right)_\varepsilon = \frac{3}{2} \frac{k}{m}. \quad (5.206)$$

Substituindo as equações (5.203), (5.205) e (5.206) em (5.196) a (5.199), obtemos os coeficientes de transporte associados ao tensor pressão p_{ij} :

$$\beta_1 = 3 \left(\frac{\eta_v}{\varrho} \right)^2, \quad (5.207)$$

$$\beta_2 = \frac{m}{\varrho k T} \left(\lambda^R - \lambda^T + \frac{3}{2} \frac{k}{m} \eta_v \right) \eta_v, \quad (5.208)$$

$$\beta_3 = \left(\frac{\eta}{\varrho} \right)^2 \quad (5.209)$$

e

$$\beta_4 = \frac{4}{5} \frac{m}{\varrho k T} \left(\lambda^T - \frac{5}{2} \frac{k}{m} \eta \right) \eta. \quad (5.210)$$

que são idênticos aos dados pelas equações (5.68) obtidas através da teoria cinética.

Das equações (5.201) e (5.203), resulta

$$\gamma_1 = 4 \frac{m}{\varrho k} \left(\frac{\chi_2 - \chi_1}{5 \chi_2 - 3 \alpha_2} \right) \eta \lambda^T, \quad (5.211)$$

e comparando a equação anterior com a (5.75), concluímos que

$$\frac{\chi_2 - \chi_1}{5 \chi_2 - 3 \alpha_2} = \frac{1}{5}, \quad (5.212)$$

ou seja

$$\gamma_1 = \frac{4}{5} \frac{m}{k \varrho} \eta \lambda^T. \quad (5.213)$$

Das equações (5.202), (5.205), (5.206) e (5.212), obtemos

$$\gamma_2 = \frac{2}{15} \left(\frac{m}{k} \right)^2 \frac{\lambda^T}{\varrho} \left\{ \lambda^T + \frac{5(\alpha_1 - \alpha_2)}{(5 \chi_2 - 3 \alpha_2)} \lambda^R - \frac{15}{2} \frac{k}{m} \left[1 - \frac{3(\alpha_1 - \alpha_2)}{(5 \chi_2 - 3 \alpha_2)} \right] \eta_v \right\}, \quad (5.214)$$

e comparando com a equação (5.76), concluímos que

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{5 \chi_2 - 3 \alpha_2} = \frac{4}{75} \frac{(19\kappa + 3)}{(2\kappa + 1)(\kappa + 1)}, \quad (5.215)$$

ou seja

$$\gamma_2 = \frac{2}{5} \left(\frac{m}{k} \right)^2 \frac{\lambda^T}{\varrho} \left\{ \lambda^T + \frac{4}{15} \frac{(19\kappa + 3)}{(2\kappa + 1)(\kappa + 1)} \lambda^R - \frac{3}{10} \frac{k}{m} \frac{(50\kappa^2 - \kappa + 13)}{(2\kappa + 1)(\kappa + 1)} \eta_v \right\}. \quad (5.216)$$

Verificamos assim que os coeficientes de transporte das equações linearizadas de Burnett (5.195) e (5.200), obtidas da teoria fenomenológica e particularizadas para um gás poliatômico de esferas rugosas, podem ser determinados se recorrermos aos resultados obtidos através da teoria cinética.

5.4 Conclusões

Neste capítulo determinamos as equações linearizadas de Burnett de duas maneiras distintas: através da teoria cinética dos gases e segundo uma teoria fenomenológica.

Na formulação da teoria cinética com cinco campos básicos (densidade de massa, velocidade e temperatura) empregamos a terceira aproximação para a função de distribuição com o método de Chapman-Enskog; assim, obtivemos as equações constitutivas para o tensor pressão p_{ij} e para o vetor fluxo de calor q_i . As moléculas foram tratadas como esferas rígidas elásticas e rugosas, segundo o modelo de Bryan.

A equação para o tensor pressão apresenta três termos que não ocorrem para os gases monoatômicos. Um deles é bem conhecido sendo proporcional ao divergente da velocidade do gás tendo como coeficiente a velocidade volumétrica. Os outros dois são proporcionais, respectivamente, ao laplaciano da densidade, denominado pressão de densidade, e ao laplaciano da temperatura, denominado de pressão térmica.

O vetor fluxo de calor também apresenta termos adicionais ao termo usual contendo o gradiente de temperatura obtido com a segunda aproximação para a função de distribuição. Estes termos são proporcionais a gradientes de segunda ordem da velocidade do gás.

Os seis coeficientes de transporte das equações linearizadas de Burnett foram determinados em termos dos coeficientes obtidos através da segunda aproximação para a função de distribuição: os coeficientes de condutividade térmica translacional λ^T e rotacional λ^R , o coeficiente de viscosidade cisalhante η e o coeficiente de viscosidade volumétrica η_v , bem como das propriedades moleculares: massa m , diâmetro a e momento de inércia I . Outro aspecto observado é que os coeficientes de transporte são inversamente proporcionais à densidade do gás: assim, eles desempenham um papel importante à medida que consideramos gases mais rarefeitos.

Em teoria cinética a temperatura T é associada à energia específica interna total das moléculas, as quais são: a energia interna específica de translação ϵ^T e a energia interna específica de rotação ϵ^R . Assim, obtemos a temperatura do gás calculando o valor médio da energia cinética total das moléculas. Em outras palavras, em teoria cinética temperatura é uma medida da agitação molecular do gás.

Com o modelo molecular empregado, isto é, moléculas esféricas com seis graus de liberdade a aplicabilidade da teoria se restringe a gases poliatômicos constituído de moléculas que apresentam os momentos de inércia todos iguais (moléculas esféricas) e com a razão entre os calores específicos $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{4}{3}$ (moléculas com seis graus de liberdade). Dentre os gases que se enquadram neste modelo estão: o metano CH_4 , no intervalo $60\text{K} < T < 200\text{K}$, o tetrafluoreto de carbono CF_4 , no intervalo $60\text{K} < T < 80\text{K}$ e o metano- d_4 CD_4 , no intervalo $80\text{K} < T < 160\text{K}$.

Para determinarmos as equações linearizadas de Burnett através de uma teoria fenome-

nológica utilizamos os resultados da teoria termodinâmica estendida para gases poliatômicos desenvolvida por Kremer [26, 27].

Nesta teoria empregamos dezessete campos escalares: densidade de massa, velocidade, tensor pressão, fluxo de calor translacional, densidade de energia associada à uma variável interna e o fluxo de energia associado à variável interna.

Estes campos básicos da termodinâmica são soluções de um conjunto de dezessete equações de balanço ou de conservação; para resolvê-las utilizamos um método iterativo devido à Maxwell. Com a primeira iteração obtemos a lei de Navier-Stokes para o tensor pressão e a lei de Fourier para o vetor fluxo de calor; com a segunda iteração obtemos as equações linearizadas de Burnett.

Os coeficientes para as equações de Burnett assim obtidos não estão completamente determinados mesmo que identifiquemos a energia da variável interna com a energia de rotação ou de vibração da molécula. A determinação destes coeficientes pode ser feita experimentalmente ou com o auxílio dos resultados da teoria cinética.

Para determiná-los através da teoria cinética identificamos a variável interna da teoria fenomenológica com a velocidade angular da molécula, de modo que a energia específica da variável interna coincide com a energia específica rotacional e o fluxo de energia da variável interna coincide com o fluxo de energia rotacional. No entanto, somente estas identificações não são suficientes pois há algumas diferenças conceituais entre alguns campos empregados nas duas teorias, como mostra a tabela 5.1. Por exemplo, na teoria cinética a temperatura é identificada com o valor médio da energia interna total da molécula enquanto na teoria fenomenológica ela é associada ao traço do tensor pressão.

Para confrontar os resultados determinamos relações entre grandezas que representam situações fora do equilíbrio para as duas teorias. Desta forma, podemos reduzir os resultados da teoria fenomenológica aos da teoria cinética e, assim, identificar completamente todos os coeficientes de transporte das equações linearizadas de Burnett obtidas através da teoria fenomenológica. Além disso, as equações obtidas para a densidade de entropia e para o fluxo de entropia coincidem, como esperado, com as equações correspondentes obtidas através da teoria cinética.

Através da "condição de salto" numa parede termométrica discutimos o papel desempenhado pelas temperaturas, tanto na teoria cinética quanto na teoria fenomenológica. Uma parede termométrica é um dispositivo idealizado (um termômetro ideal, por exemplo) no qual as componentes normais dos fluxos de calor e de entropia são contínuos através da parede. Com estas condições, concluímos que a temperatura é contínua em processos que se desenvolvem próximo do equilíbrio, isto é, em processos nos quais os termos não lineares nos campos podem ser negligenciados. No entanto, para processos em que os termos não lineares são considerados a temperatura é descontínua através de uma parede termométrica e perde muito do seu valor

como grandeza termodinâmica fundamental.

Como já observamos anteriormente, o emprego do modelo molecular de esferas rugosas conduz a valores altos para os coeficientes de transporte de um gás poliatômico, quando comparamos estes valores com os obtidos experimentalmente. No entanto, as equações linearizadas de Burnett obtidas neste capítulo podem ser úteis como ponto de partida para a explicação de fenômenos que dependem de segundos gradientes dos campos básicos (densidade, velocidade e temperatura), como o efeito Scott e a propagação de ondas em gases rarefeitos.

Apêndice A

Integrais em Teoria Cinética

Em teoria cinética dos gases as seguintes integrais definidas são freqüentemente utilizadas:

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

onde α é uma constante,

$$\begin{cases} \Gamma(n+1) = n\Gamma(n), \\ \Gamma(1) = 1, \\ \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \\ \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2n-1)!!}{2^n} \sqrt{\pi}, \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

é a função gama, e

$$(2n+1)!! = (2n+1)(2n-1)\dots 5 \cdot 3 \cdot 1 = \frac{(2n+1)!}{2^n n!}. \quad (\text{A.3})$$

Outras integrais empregadas em teoria cinética dos gases são do tipo

$$\int C_{i_1} C_{i_2} \dots C_{i_N} f_M dc = \frac{\rho}{m} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int C_{i_1} C_{i_2} \dots C_{i_N} e^{-\frac{mC^2}{2kT}} dc. \quad (\text{A.4})$$

A integral da equação (A.4) é nula sempre que o número de componentes de velocidades peculiares for ímpar. Se $N = 2$ a integral (A.4) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \int C_i C_j f_M dc &= -\frac{\rho}{m} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{kT}{m}\right) \int C_i \frac{\partial e^{-\frac{mC^2}{2kT}}}{\partial C_j} dc \\ &= -\frac{\rho}{m} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{kT}{m}\right) \left[\int \frac{\partial C_i e^{-\frac{mC^2}{2kT}}}{\partial C_j} dc - \int e^{-\frac{mC^2}{2kT}} \delta_{ij} dc \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

A primeira integral na última igualdade é nula pois a função exponencial tende a zero para grandes valores de C . Conseqüentemente, a equação (A.5) se reduz a:

$$\int C_i C_j f_M d\mathbf{c} = -\frac{\rho}{m} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{kT}{m} \right) \delta_{ij} \int e^{-\frac{m\mathbf{c}^2}{2kT}} d\mathbf{c}. \quad (\text{A.6})$$

Por outro lado, é fácil verificar através da equação (A.1), que

$$\int e^{-\frac{m\mathbf{c}^2}{2kT}} d\mathbf{c} = \frac{1}{3} \frac{m}{kT} \int C^2 e^{-\frac{m\mathbf{c}^2}{2kT}} d\mathbf{c}. \quad (\text{A.7})$$

Segue, portanto, das equações (A.6) e (A.7) que

$$\int C_i C_j f_M d\mathbf{c} = \frac{1}{3} \delta_{ij} \int C^2 f_M d\mathbf{c}. \quad (\text{A.8})$$

Da mesma forma para $N = 4$, temos da equação (A.4)

$$\begin{aligned} \int C_i C_j C_k C_l f_M d\mathbf{c} &= -\frac{\rho}{m} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{kT}{m} \right) \int C_i C_j C_k \frac{\partial e^{-\frac{m\mathbf{c}^2}{2kT}}}{\partial C_l} d\mathbf{c} \\ &= \frac{\rho}{m} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{kT}{m} \right) \int (\delta_{il} C_j C_k + C_i \delta_{jl} C_k + C_i C_j \delta_{kl}) e^{-\frac{m\mathbf{c}^2}{2kT}} d\mathbf{c}. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

A equação (A.9) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \int C_i C_j C_k C_l f_M d\mathbf{c} &= \frac{\rho}{m} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{kT}{m} \right) \frac{1}{3} (\delta_{il} \delta_{jk} \\ &\quad + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{ij} \delta_{kl}) \int C^2 e^{-\frac{m\mathbf{c}^2}{2kT}} d\mathbf{c}, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

ao utilizarmos a equação (A.8). Como, segundo a equação (A.1)

$$\int C^2 e^{-\frac{m\mathbf{c}^2}{2kT}} d\mathbf{c} = \frac{1}{5} \frac{m}{kT} \int C^4 e^{-\frac{m\mathbf{c}^2}{2kT}} d\mathbf{c}, \quad (\text{A.11})$$

as equações (A.10) e (A.11) nos fornecem que

$$\int C_i C_j C_k C_l f_M d\mathbf{c} = \frac{1}{15} (\delta_{il} \delta_{jk} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{ij} \delta_{kl}) \int C^4 f_M d\mathbf{c}. \quad (\text{A.12})$$

A seguir daremos o resultado final para $N = 6$, pois este pode ser obtido aplicado o mesmo procedimento acima:

$$\begin{aligned} \int C_i C_j C_k C_l C_m C_n f_M d\mathbf{c} &= \frac{1}{105} (\delta_{ij} \delta_{kl} \delta_{mn} + \delta_{ij} \delta_{km} \delta_{ln} + \delta_{ij} \delta_{kn} \delta_{lm} \\ &\quad + \delta_{ik} \delta_{jl} \delta_{mn} + \delta_{ik} \delta_{jm} \delta_{ln} + \delta_{ik} \delta_{jn} \delta_{lm} + \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{mn} + \delta_{il} \delta_{jm} \delta_{kn} \\ &\quad + \delta_{il} \delta_{jn} \delta_{km} + \delta_{il} \delta_{kn} \delta_{jm} + \delta_{il} \delta_{km} \delta_{jn} + \delta_{il} \delta_{kn} \delta_{jm} \\ &\quad + \delta_{il} \delta_{km} \delta_{jn} + \delta_{il} \delta_{kn} \delta_{jm}) \int C^6 f_M d\mathbf{c} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +\delta_{il}\delta_{jn}\delta_{km} + \delta_{im}\delta_{jn}\delta_{kl} + \delta_{in}\delta_{jk}\delta_{lm} \\
& +\delta_{in}\delta_{jl}\delta_{km} + \delta_{im}\delta_{jn}\delta_{kl} \int C^6 f_M dc.
\end{aligned} \tag{A.13}$$

As seguintes fórmulas são válidas para $n = 0, 1, 2, 3, \dots$:

$$\int (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^n d\mathbf{k} = \frac{2\pi}{n+1} g^n, \tag{A.14}$$

$$\int k_i (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^n d\mathbf{k} = \frac{2\pi}{n+2} g^{(n-1)} g_i, \tag{A.15}$$

$$\int k_i k_j (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^n d\mathbf{k} = \frac{2\pi}{(n+1)(n+3)} g^{(n-2)} (g^2 \delta_{ij} + n g_i g_j), \tag{A.16}$$

$$\int k_i k_j k_k (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^n d\mathbf{k} = \frac{2\pi}{(n+2)(n+4)} g^{(n-3)} [g^2 (g_i \delta_{jk} + g_j \delta_{ik} + g_k \delta_{ij}) + (n-1) g_i g_j g_k], \tag{A.17}$$

$$\begin{aligned}
& \int k_i k_j k_r k_s (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^n d\mathbf{k} = \frac{2\pi}{(n+1)(n+3)(n+5)} g^{(n-4)} [g^4 (\delta_{ij}\delta_{rs} + \delta_{ir}\delta_{js} + \delta_{is}\delta_{jr}) \\
& + n g^2 (g_i g_j \delta_{rs} + g_i g_r \delta_{js} + g_i g_s \delta_{jr} + g_j g_r \delta_{is} + g_j g_s \delta_{ir} + g_r g_s \delta_{ij}) + n(n-2) g_i g_j g_r g_s],
\end{aligned} \tag{A.18}$$

$$\begin{aligned}
& \int k_i k_j k_k k_l k_m (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^n d\mathbf{k} = \frac{2\pi}{(n+2)(n+4)(n+6)} g^{(n-5)} \{ g^4 [g_i (\delta_{jk}\delta_{lm} + \delta_{jl}\delta_{km} + \delta_{jm}\delta_{kl}) \\
& + g_j (\delta_{ik}\delta_{lm} + \delta_{il}\delta_{km} + \delta_{ik}\delta_{lm}) + g_k (\delta_{ij}\delta_{lm} + \delta_{il}\delta_{jm} + \delta_{im}\delta_{jl}) + g_l (\delta_{ij}\delta_{km} + \delta_{ik}\delta_{jm} + \delta_{im}\delta_{jk}) \\
& + g_m (\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})] + (n-1) g^2 [g_i (g_j g_k \delta_{lm} + g_j g_l \delta_{km} + g_j g_m \delta_{kl} + g_k g_l \delta_{jm} \\
& + g_k g_m \delta_{lj} + g_l g_m \delta_{jk}) + g_k g_l g_m \delta_{ij} + g_j g_l g_m \delta_{ik} + g_j g_k g_m \delta_{il} + g_j g_k g_l \delta_{im}] \\
& + (n-1)(n-3) g_i g_j g_k g_l g_m \}.
\end{aligned} \tag{A.19}$$

Para provar as equações (A.14) a (A.19), consideremos que o elemento de ângulo sólido $d\mathbf{k}$ pode ser escrito como:

$$d\mathbf{k} = \sin \theta d\theta d\varepsilon \tag{A.20}$$

onde θ e ε são ângulos polares de $\mathbf{k}$, e

$$k_i = \begin{pmatrix} \cos \varepsilon \sin \theta \\ \sin \varepsilon \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix}_i \tag{A.21}$$

sendo $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ e $0 \leq \varepsilon \leq 2\pi$.

Por outro lado e sem perda de generalidade, se $\mathbf{g}$ for orientado na direção do eixo x_3 , temos que $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) = g \cos \theta$.

Para provarmos a relação (A.17) escolhemos dois vetores constantes $\mathbf{a}$ e $\mathbf{b}$ que não dependem de θ e ϵ . Ao multiplicarmos escalarmente o lado esquerdo da equação (A.17) e integrando a equação resultante, obtemos:

$$\begin{aligned}
 & \int (\mathbf{a} \cdot \mathbf{k})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{k})(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^n k_i d\mathbf{k} \\
 &= \int (a_x \sin \theta \cos \epsilon + a_y \sin \theta \sin \epsilon + a_z \cos \theta) (b_x \sin \theta \cos \epsilon + b_y \sin \theta \sin \epsilon + b_z \cos \theta) \\
 & \quad \times \begin{pmatrix} \cos \epsilon \sin \theta \\ \sin \epsilon \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix}_i g^n \cos^n \theta \sin \theta d\theta d\epsilon \\
 &= \frac{2\pi}{(n+2)(n+4)} g^n \left\{ [a_x b_x + a_y b_y + (n+2) a_z b_z] \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i + (a_z b_x + a_x b_z) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_i \right. \\
 & \quad \left. + (a_y b_z + a_z b_y) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \right\} = \frac{2\pi}{(n+2)(n+4)} g^{n-3} [g_i (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) g^2 + b_i (\mathbf{a} \cdot \mathbf{g}) g^2 \\
 & \quad + a_i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{g}) g^2 + (n-1) g_i (\mathbf{a} \cdot \mathbf{g})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{g})] . \tag{A.22}
 \end{aligned}$$

A relação (A.17) é facilmente obtida com a equação anterior.

Apêndice B

Representações Tensoriais

B.1 Representação para o Tensor $H_{\langle ij \rangle k}$

Consideremos a função tensorial isotrópica $H_{\langle ij \rangle k}$ do tensor antissimétrico $B_{ij} = \epsilon_{ijk} H_k$ e do vetor gradiente de temperatura $\frac{\partial T}{\partial x_i}$; H_k são as componentes do vetor axial campo magnético. Se a_i , b_j e c_k são vetores arbitrários então $H_{ijk} a_i b_j c_k$ é uma função escalar isotrópica.

De acordo com os teoremas de representação para funções tensoriais [21] os invariantes escalares para uma função escalar isotrópica de um tensor antissimétrico B_{ij} e dos vetores v_α , $\alpha = 1, 2, \dots, n$ são:

$$v_\alpha \cdot v_\alpha, \quad v_\alpha \cdot v_\beta, \quad \text{tr } B^2, \quad v_\alpha \cdot B^2 \cdot v_\alpha, \quad v_\alpha \cdot B \cdot v_\beta \quad \text{e} \quad v_\alpha \cdot B^2 \cdot v_\beta, \quad (\text{B.1})$$

onde $\alpha, \beta = 1, 2, \dots, n$ e $\alpha < \beta$.

Se considerarmos o caso linear nos vetores a_i, b_j, c_k e d_l temos, da equação (B.1), os seguintes invariantes:

$$\begin{aligned} & a \cdot b, \quad a \cdot c, \quad a \cdot d, \quad b \cdot c, \quad b \cdot d, \quad c \cdot d, \\ & \text{tr } B^2, \quad a \cdot B \cdot b, \quad a \cdot B \cdot c, \quad a \cdot B \cdot d, \quad b \cdot B \cdot c, \quad b \cdot B \cdot d, \\ & c \cdot B \cdot d, \quad a \cdot B^2 \cdot b, \quad a \cdot B^2 \cdot c, \quad a \cdot B^2 \cdot d, \quad b \cdot B^2 \cdot c, \quad b \cdot B^2 \cdot d, \\ & c \cdot B^2 \cdot d, \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

onde

$$(B^2)_{ij} = B_{im} B_{mj} = H_i H_j - H^2 \delta_{ij}. \quad (\text{B.3})$$

A função escalar é escrita como uma combinação trilinear em a, b, c e linear em d , ou seja:

$$\begin{aligned} H_{rst} a_r b_s c_t &= \alpha_1 (a \cdot b) (c \cdot d) + \alpha_2 (a \cdot b) (c \cdot B \cdot d) + \alpha_3 (a \cdot b) (c \cdot B^2 \cdot d) + \alpha_4 (a \cdot c) (b \cdot d) \\ &+ \alpha_5 (a \cdot c) (b \cdot B \cdot d) + \alpha_6 (a \cdot c) (b \cdot B^2 \cdot d) + \alpha_7 (a \cdot d) (b \cdot c) + \alpha_8 (a \cdot d) (b \cdot B \cdot c) \\ &+ \alpha_9 (a \cdot d) (b \cdot B^2 \cdot c) + \alpha_{10} (b \cdot c) (a \cdot B \cdot d) + \alpha_{11} (b \cdot c) (a \cdot B^2 \cdot d) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +\alpha_{12} (b \cdot d) (a \cdot B \cdot c) + \alpha_{13} (b \cdot d) (a \cdot B^2 \cdot c) + \alpha_{14} (c \cdot d) (a \cdot B \cdot b) + \alpha_{15} (c \cdot d) (a \cdot B^2 \cdot b) \\
& +\alpha_{16} (a \cdot B \cdot b) (c \cdot B \cdot d) + \alpha_{17} (a \cdot B \cdot b) (c \cdot B^2 \cdot d) + \alpha_{18} (a \cdot B \cdot c) (b \cdot B \cdot d) + \\
& +\alpha_{19} (a \cdot B \cdot c) (b \cdot B^2 \cdot d) + \alpha_{20} (a \cdot B \cdot d) (b \cdot B \cdot c) + \alpha_{21} (a \cdot B \cdot d) (b \cdot B^2 \cdot c) \\
& +\alpha_{22} (b \cdot B \cdot c) (a \cdot B^2 \cdot d) + \alpha_{23} (b \cdot B \cdot d) (a \cdot B^2 \cdot c) + \alpha_{24} (c \cdot B \cdot d) (a \cdot B^2 \cdot b) \\
& +\alpha_{25} (a \cdot B^2 \cdot b) (c \cdot B^2 \cdot d) + \alpha_{26} (a \cdot B^2 \cdot c) (b \cdot B^2 \cdot d) + \alpha_{27} (a \cdot B^2 \cdot d) (b \cdot B^2 \cdot c), \quad (B.4)
\end{aligned}$$

com os coeficientes $\alpha_i = \alpha_i (\text{tr } B^2) = \alpha_i (H^2)$.

Realizando derivações parciais da equação anterior em relação às componentes vetoriais a_i , b_j e c_k obtemos:

$$\begin{aligned}
H_{ijk} = & (\alpha_1 \delta_{ij} \delta_{kl} + \alpha_2 \delta_{ij} B_{kl} + \alpha_3 \delta_{ij} B_{kl}^2 + \alpha_4 \delta_{ik} \delta_{jl} + \alpha_5 \delta_{ik} B_{jl} + \alpha_6 \delta_{ik} B_{jl}^2 \\
& + \alpha_7 \delta_{il} \delta_{jk} + \alpha_8 \delta_{il} B_{jk} + \alpha_9 \delta_{il} B_{jk}^2 + \alpha_{10} \delta_{jk} B_{il} + \alpha_{11} \delta_{jk} B_{il}^2 + \alpha_{12} \delta_{jl} B_{ik} \\
& + \alpha_{13} \delta_{jl} B_{ik}^2 + \alpha_{14} \delta_{kl} B_{ij} + \alpha_{15} \delta_{kl} B_{ij}^2 + \alpha_{16} B_{ij} B_{kl} + \alpha_{17} B_{ij} B_{kl}^2 + \alpha_{18} B_{ik} B_{jl} \\
& + \alpha_{19} B_{ik} B_{jl}^2 + \alpha_{20} B_{il} B_{jk} + \alpha_{21} B_{il} B_{jk}^2 + \alpha_{22} B_{jk} B_{il}^2 + \alpha_{23} B_{jl} B_{ik}^2 + \alpha_{24} B_{ij}^2 B_{kl}^2 \\
& + \alpha_{25} B_{ik}^2 B_{jl}^2 + \alpha_{26} B_{il}^2 B_{jk}^2) d_l. \quad (B.5)
\end{aligned}$$

Se utilizarmos a equação (B.3) e mantivermos apenas os termos linearmente independentes podemos escrever a equação anterior como:

$$\begin{aligned}
H_{ijk} = & [\beta'_1 \delta_{ij} \delta_{kl} + \beta'_2 \delta_{ij} \varepsilon_{klp} H_p + \beta'_3 \delta_{ij} H_k H_l + \beta'_4 (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \\
& + \beta'_5 (\delta_{ik} \varepsilon_{jlp} H_p + \delta_{jk} \varepsilon_{ilp} H_p) + \beta'_6 (\delta_{il} \varepsilon_{jkp} H_p + \delta_{jl} \varepsilon_{ikp} H_p) \\
& + \beta'_7 (\varepsilon_{ikp} \varepsilon_{jlp} + \varepsilon_{jkp} \varepsilon_{ilp}) H_p H_q + \beta'_8 (\delta_{ik} H_j H_l + \delta_{jk} H_i H_l) \\
& + \beta'_9 \delta_{kl} H_i H_j + \beta'_{10} (\varepsilon_{ikp} H_j + \varepsilon_{jkp} H_i) H_p H_l \\
& + \beta'_{11} (\varepsilon_{ilp} H_j + \varepsilon_{jlp} H_i) H_p H_k + \beta'_{12} H_i H_j H_k H_l] \frac{\partial T}{\partial x_l}, \quad (B.6)
\end{aligned}$$

onde identificamos $d_l = \frac{\partial T}{\partial x_l}$.

Estamos interessados na função tensorial $H_{\langle ij \rangle k}$, simétrica e sem traço nos dois primeiros índices, dada por

$$H_{\langle ij \rangle k} = H_{ijk} - \frac{1}{3} H_{rrk} \delta_{ij}. \quad (B.7)$$

Assim, das equações (B.6) e (B.7), podemos escrever que:

$$H_{\langle ij \rangle k} = \left[\beta_1 \left(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} \right) + \beta_2 \left(\delta_{ik} \varepsilon_{jlp} + \delta_{jk} \varepsilon_{ilp} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \varepsilon_{klp} \right) H_p \right]$$

$$\begin{aligned}
& +\beta_3 \left(\delta_{il}\varepsilon_{jkp} + \delta_{jl}\varepsilon_{ikp} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\varepsilon_{klp} \right) H_p + \beta_4 \left(\delta_{ik}H_j + \delta_{jk}H_i - \frac{2}{3}\delta_{ij}H_k \right) H_l \\
& +\beta_5 \left(\delta_{il}H_j + \delta_{jl}H_i - \frac{2}{3}\delta_{ij}H_l \right) H_k + \beta_6 \left(H_iH_j - \frac{1}{3}H^2\delta_{ij} \right) \delta_{kl} \\
& +\beta_7 (\varepsilon_{ikp}H_j + \varepsilon_{jkp}H_i) H_p H_l + \beta_8 (\varepsilon_{ilp}H_j + \varepsilon_{jlp}H_i) H_p H_k \\
& +\beta_9 \left(H_iH_j - \frac{1}{3}H^2\delta_{ij} \right) H_k H_l + \beta_{10} \left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl} \right) \left] \frac{\partial T}{\partial x_l} \right. \quad (B.8)
\end{aligned}$$

Nesta equação os coeficientes β_i são funções $\beta_i(H^2)$, $i = 2, \dots, 10$, enquanto que o coeficiente β_1 independe de H ; de fato, para $H = 0$ a equação (B.8) se reduz a

$$H_{\langle ij \rangle k} = \beta_1 \left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl} \right) \frac{\partial T}{\partial x_l}, \quad (B.9)$$

que é a representação para o tensor $H_{\langle ij \rangle k}$ como função somente do vetor $\frac{\partial T}{\partial x_i}$.

B.2 Representação para um Tensor de Quarta Ordem

Consideremos a função escalar isotrópica $A_{ijkl}a_i b_j c_k d_l$ do vetores arbitrários a_i, b_j, c_k e d_l e do tensor antissimétrico $B_{ij} = \varepsilon_{ijk}H_k$, onde H_k são as componentes do vetor axial campo magnético. Empregando teoremas de representação para funções escalares isotrópicas [21] verificamos que os invariantes escalares para $A_{ijkl}a_i b_j c_k d_l$ são dados pela equação (B.2).

Se considerarmos o caso quadrilinear nos vetores a_i, b_j, c_k e d_l , a função escalar pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
A_{ijkl}a_i b_j c_k d_l = & \beta_1 (a \cdot b)(c \cdot d) + \beta_2 (a \cdot b)(c \cdot B \cdot d) + \beta_3 (a \cdot b)(c \cdot B^2 \cdot d) + \beta_4 (a \cdot c)(b \cdot d) \\
& +\beta_5 (a \cdot c)(b \cdot B \cdot d) + \beta_6 (a \cdot c)(b \cdot B^2 \cdot d) + \beta_7 (a \cdot d)(b \cdot c) + \beta_8 (a \cdot d)(b \cdot B \cdot c) \\
& +\beta_9 (a \cdot d)(b \cdot B^2 \cdot c) + \beta_{10}(b \cdot c)(a \cdot B \cdot d) + \beta_{11}(b \cdot c)(a \cdot B^2 \cdot d) \\
& +\beta_{12}(b \cdot d)(a \cdot B \cdot c) + \beta_{13}(b \cdot d)(a \cdot B^2 \cdot c) + \beta_{14}(c \cdot d)(a \cdot B \cdot b) + \beta_{15}(c \cdot d)(a \cdot B^2 \cdot b) \\
& +\beta_{16}(a \cdot B \cdot b)(c \cdot B \cdot d) + \beta_{17}(a \cdot B \cdot b)(c \cdot B^2 \cdot d) + \beta_{18}(a \cdot B \cdot c)(b \cdot B \cdot d) \\
& +\beta_{19}(a \cdot B \cdot c)(b \cdot B^2 \cdot d) + \beta_{20}(a \cdot B \cdot d)(b \cdot B \cdot c) + \beta_{21}(a \cdot B \cdot d)(b \cdot B^2 \cdot c) \\
& +\beta_{22}(b \cdot B \cdot c)(a \cdot B^2 \cdot d) + \beta_{23}(b \cdot B \cdot d)(a \cdot B^2 \cdot c) + \beta_{24}(c \cdot B \cdot d)(a \cdot B^2 \cdot b) \\
& +\beta_{25}(a \cdot B^2 \cdot b)(c \cdot B^2 \cdot d) + \beta_{26}(a \cdot B^2 \cdot c)(b \cdot B^2 \cdot d) + \beta_{27}(a \cdot B^2 \cdot d)(b \cdot B^2 \cdot c), \quad (B.10)
\end{aligned}$$

com os coeficientes $\beta_i = \beta_i(\text{tr } B^2) = \beta_i(H^2)$.

Ao realizarmos as derivações da equação anterior em relação às componentes vetoriais a_i , b_j , c_k , d_l e considerarmos o tensor A_{ijkl} simétrico nos dois primeiros e nos dois últimos índices, isto é

$$A_{ijkl} = A_{jikl} \quad \text{e} \quad A_{ijkl} = A_{ijlk} \quad (\text{B.11})$$

obtemos com o emprego da equação (B.3):

$$\begin{aligned} A_{ijkl} = & \alpha'_1 \delta_{ij} \delta_{kl} + \alpha'_2 (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) + \alpha'_3 \delta_{ij} H_k H_l + \alpha'_4 \delta_{kl} H_i H_j \\ & + \alpha'_5 (\delta_{ik} \varepsilon_{jlr} + \delta_{il} \varepsilon_{jkr} + \delta_{jk} \varepsilon_{ilr} + \delta_{jl} \varepsilon_{ikr}) H_r \\ & + \alpha'_6 (\delta_{ik} H_j H_l + \delta_{il} H_j H_k + \delta_{jk} H_i H_l + \delta_{jl} H_i H_k) \\ & + \alpha'_7 (\varepsilon_{ikr} H_r H_j H_l + \varepsilon_{ilr} H_r H_j H_k + \varepsilon_{jkr} H_r H_i H_l + \varepsilon_{jlr} H_r H_i H_k) \\ & + \alpha'_8 H_i H_j H_k H_l. \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

A parte simétrica e sem traço nos dois primeiros e nos dois últimos índices é definida por

$$A_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle} = A_{ijkl} - \frac{1}{3} (A_{rrkl} \delta_{ij} + A_{ijrr} \delta_{kl}), \quad (\text{B.13})$$

e da equação (B.12) temos:

$$\begin{aligned} A_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle} = & \alpha_1 \left(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} \right) + \alpha_2 (\delta_{ik} \varepsilon_{jlr} + \delta_{il} \varepsilon_{jkr} + \delta_{jk} \varepsilon_{ilr} + \delta_{jl} \varepsilon_{ikr}) H_r \\ & + \alpha_3 \left(\delta_{ik} H_j H_l + \delta_{il} H_j H_k + \delta_{jk} H_i H_l + \delta_{jl} H_i H_k - \frac{4}{3} \delta_{kl} H_i H_j - \frac{4}{3} \delta_{ij} H_k H_l + \frac{4}{9} H^2 \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \\ & + \alpha_4 (\varepsilon_{ikr} H_j H_l + \varepsilon_{ilr} H_j H_k + \varepsilon_{jkr} H_i H_l + \varepsilon_{jlr} H_i H_k) H_r \\ & + \alpha_5 \left(H_i H_j H_k H_l - \frac{1}{3} H^2 \delta_{kl} H_i H_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} H^2 H_k H_l + \frac{1}{9} H^4 \delta_{ij} \delta_{kl} \right), \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

que é a representação para um tensor de quarta ordem, simétrico e sem traço nos dois primeiros e nos dois últimos índices.

B.3 Inversão de um Tensor de Segunda Ordem

Um tensor de segunda ordem $(S)_{ij}$ é solução da seguinte equação, dada através do teorema de Cayley-Hamilton:

$$(B^3)_{im} - I_1 (S^2)_{im} + I_2 (S)_{im} - I_3 \delta_{im} = 0, \quad (\text{B.15})$$

onde

$$I_1 = S_{ii}, \quad I_2 = \frac{1}{2} [(S_{ii})^2 - (S^2)_{ii}] \quad \text{e} \quad I_3 = \det(S). \quad (\text{B.16})$$

Se multiplicarmos a equação (B.15) pelo tensor inverso $(S^{-1})_{mj}$, obtemos:

$$(S^{-1})_{ij} = \frac{1}{I_3} \left[(S^2)_{ij} - I_1 (S)_{ij} + I_2 \delta_{ij} \right] \quad (B.17)$$

sendo $(S^{-1})_{ij} (S)_{ij} = \delta_{ij}$.

Consideremos o tensor de segunda ordem

$$(S)_{ij} = a\delta_{ij} + b\varepsilon_{ijk}H_k + cH_iH_j, \quad (B.18)$$

onde a, b e c são coeficientes indeterminados. Das equações (B.16), temos:

$$I_1 = 3a + cH^2, \quad I_2 = 3a^2 - (2ac - b^2)H^2 \quad \text{e} \quad I_3 = (a^2 + b^2H^2)(a + cH^2). \quad (B.19)$$

Assim, da equação (B.17) podemos escrever que:

$$(S^{-1})_{ij} = \frac{1}{(a^2 + b^2H^2)(a + cH^2)} \left[a(a + cH^2)\delta_{ij} - b(a + cH^2)\varepsilon_{ijk}H_k + (b^2 - ac)H_iH_j \right], \quad (B.20)$$

que é o tensor inverso para o tensor $(S)_{ij}$ dado pela equação (B.18).

B.4 Inversão de um Tensor de Quarta Ordem

Consideremos o tensor de quarta ordem

$$A_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle} = a(\delta_{jk}\varepsilon_{liq} + \delta_{ik}\varepsilon_{ljq} + \delta_{jl}\varepsilon_{kqi} + \delta_{il}\varepsilon_{kjq})H_q \\ + b\left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}\right). \quad (B.21)$$

Queremos obter o tensor inverso de $A_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}$, isto é, de acordo com a equação (B.14) o tensor com componentes

$$(A^{-1})_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle} = a_1\left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}\right) + a_2(\delta_{ik}\varepsilon_{jlr} + \delta_{il}\varepsilon_{jkr} + \delta_{jk}\varepsilon_{ilr} + \delta_{jl}\varepsilon_{ikr})H_r \\ + a_3\left(\delta_{ik}H_jH_l + \delta_{il}H_jH_k + \delta_{jk}H_iH_l + \delta_{jl}H_iH_k - \frac{4}{3}\delta_{kl}H_iH_j - \frac{4}{3}\delta_{ij}H_kH_l + \frac{4}{9}H^2\delta_{ij}\delta_{kl}\right) \\ + a_4(\varepsilon_{ikr}H_jH_l + \varepsilon_{ilr}H_jH_k + \varepsilon_{jkr}H_iH_l + \varepsilon_{jlr}H_iH_k)H_r \\ + a_5\left(H_iH_jH_kH_l - \frac{1}{3}H^2\delta_{kl}H_iH_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}H^2H_kH_l + \frac{1}{9}H^4\delta_{ij}\delta_{kl}\right). \quad (B.22)$$

tal que

$$(A^{-1})_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle} A_{\langle kl \rangle \langle mn \rangle} = \frac{1}{2}\left(\delta_{im}\delta_{jn} + \delta_{in}\delta_{jm} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{mn}\right) \quad (B.23)$$

onde o lado direito desta equação representa os elementos da matriz identidade.

Substituindo as equações (B.21) e (B.22) na (B.23), efetuando os produtos e rearranjando os termos, obtemos as seguintes relações entre os coeficientes:

$$\begin{aligned}
 a_5 b - 4a_4 a &= 0, \\
 a_4 b - a_3 a &= 0, \\
 2a_4 a H^2 + 2a_3 b - 3a_2 a &= 0, \\
 a_2 b - a_1 a &= 0, \\
 a_1 b - 4a_2 a H^2 &= \frac{1}{4}.
 \end{aligned} \tag{B.24}$$

Resolvendo este sistema de equações, obtemos:

$$\begin{aligned}
 a_1 &= \frac{b}{4(b^2 + 4a^2 H^2)}, & a_2 &= \frac{a}{4(b^2 + 4a^2 H^2)}, \\
 a_3 &= \frac{3a^2 b}{4(b^2 + a^2 H^2)(b^2 + 4a^2 H^2)}, & a_4 &= \frac{3a^3}{4(b^2 + 4a^2 H^2)(b^2 + 4a^2 H^2)}, \\
 a_5 &= \frac{3a^4}{b(b^2 + a^2 H^2)(b^2 + 4a^2 H^2)}.
 \end{aligned} \tag{B.25}$$

Com as equações (B.25) temos para a equação (B.22):

$$\begin{aligned}
 (A^{-1})_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle} &= \frac{1}{4(b^2 + 4a^2 H^2)} \left[b \left(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \right. \\
 &\quad \left. + a (\delta_{ik} \varepsilon_{jlr} + \delta_{il} \varepsilon_{jkr} \delta_{jk} \varepsilon_{ilr} + \delta_{jl} \varepsilon_{ikr}) H_r \right. \\
 &\quad \left. + \frac{3a^2 b}{(b^2 + a^2 H^2)} \left(\delta_{ik} H_j H_l + \delta_{il} H_j H_k + \delta_{jk} H_i H_l + \delta_{jl} H_i H_k - \frac{4}{3} \delta_{kl} H_i H_j - \frac{4}{3} \delta_{ij} H_k H_l + \frac{4}{9} H^2 \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{3a^3}{(b^2 + a^2 H^2)} (\varepsilon_{ikr} H_j H_l + \varepsilon_{ilr} H_j H_k + \varepsilon_{jkr} H_i H_l + \varepsilon_{jlr} H_i H_k) H_r \right. \\
 &\quad \left. + \frac{12a^4}{b(b^2 + a^2 H^2)} \left(H_i H_j H_k H_l - \frac{1}{3} H^2 \delta_{kl} H_i H_j - \frac{1}{3} H^2 \delta_{ij} H_k H_l + \frac{1}{9} H^4 \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \right], \tag{B.26}
 \end{aligned}$$

que é o tensor inverso do tensor $A_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}$ dado pela equação (B.21).

Apêndice C

Integração de uma Integral de Colisão

Com a finalidade de ilustrar o cálculo de uma integral de colisão vamos calcular o lado direito da equação (4.197) com $\varphi = C_{<k}C_{l>}$, para obter o segundo membro da equação (4.201). Da equação (4.198), temos:

$$\int \phi I [C_{<k}C_{l>}] dc d\omega = \int \phi f_1^{(0)} f^{(0)} (C_{<k}^{1'} C_{l>}^{1'} + C_{<k}^{1'} C_{l>}^{1'} - C_{<k}^1 C_{l>}^1 - C_{<k}C_{l>}) a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1 dc d\omega, \quad (C.1)$$

com o desvio ϕ dado pela equação (4.199); desde que os termos que contribuem para a integração da equação (C.1) são aqueles proporcionais a $p_{<ij>}$ e $q_{<ij>}$, podemos escrever para a equação (4.199):

$$\phi = \frac{1}{2\rho} \left(\frac{m}{2kT} \right)^2 p_{<ij>} C_i C_j + \frac{1}{2m\rho} \left(\frac{m}{2kT} \right)^2 q_{<ij>} \Omega_i \Omega_j. \quad (C.2)$$

Com a equação anterior escrevemos a (C.1) como $I = I_1 + I_2$, onde

$$I_1 = \frac{1}{2\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 p_{<ij>} \int C_i C_j I [C_{<k}C_{l>}] a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1 dc d\omega, \quad (C.3)$$

e

$$I_2 = \frac{1}{2m\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 q_{<ij>} \int \Omega_i \Omega_j I [C_{<k}C_{l>}] a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1 dc d\omega. \quad (C.4)$$

Para a equação (C.3), temos:

$$I_1 = \frac{1}{2\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 p_{<ij>} \int f_1^{(0)} f^{(0)} C_i C_j (C_{<k}^{1'} C_{l>}^{1'} + C_{<k}^{1'} C_{l>}^{1'} - C_{<k}^1 C_{l>}^1 - C_{<k}C_{l>}) a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\omega_1 dc d\omega. \quad (C.5)$$

É conveniente introduzirmos as velocidades definidas por:

$$\begin{aligned} \mathbf{g} &= \mathbf{c}_1 - \mathbf{c} = \mathbf{C}_1 - \mathbf{C}, & \mathbf{G} &= \frac{1}{2}(\mathbf{C}_1 + \mathbf{C}), \\ \mathbf{z} &= \boldsymbol{\omega}_1 - \boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\Omega}_1 - \boldsymbol{\Omega}, & \mathbf{Z} &= \frac{1}{2}(\boldsymbol{\Omega}_1 + \boldsymbol{\Omega}), \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

onde $\mathbf{g}$ e $\mathbf{z}$ são, respectivamente, velocidades relativas linear e angular enquanto $\mathbf{G}$ e $\mathbf{Z}$ são velocidades linear e angular do centro de massa, respectivamente. Com as equações (C.6) podemos mostrar que:

$$d\mathbf{c} d\boldsymbol{\omega} d\mathbf{c}_1 d\boldsymbol{\omega}_1 = d\mathbf{g} d\mathbf{z} d\mathbf{G} d\mathbf{Z}. \quad (\text{C.7})$$

e

$$\begin{aligned} \mathbf{C} &= \mathbf{G} - \frac{1}{2}\mathbf{g}, & \mathbf{C}_1 &= \mathbf{G} + \frac{1}{2}\mathbf{g}, \\ \boldsymbol{\Omega} &= \mathbf{Z} - \frac{1}{2}\mathbf{z}, & \boldsymbol{\Omega}_1 &= \mathbf{Z} + \frac{1}{2}\mathbf{z}. \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

de modo que para as equações (1.28) a (1.31), temos:

$$\begin{aligned} C'_i &= G_i - \frac{1}{2}g_i + \frac{\kappa}{\kappa+1} \left[g_i - a\varepsilon_{ijk}k_jZ - k_i + \frac{1}{\kappa}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}) \right], \\ C'^{1'}_i &= G_i + \frac{1}{2}g_i - \frac{\kappa}{\kappa+1} \left[g_i - a\varepsilon_{ijk}k_jZ - k_i + \frac{1}{\kappa}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}) \right], \\ \Omega'_i &= Z_i - \frac{1}{2}z_i - \frac{2}{a(1+\kappa)} (\varepsilon_{ijk}k_jg_k + aZ_i - ak_ik_rZ_r), \\ \Omega'^{1'}_i &= Z_i + \frac{1}{2}z_i - \frac{2}{a(1+\kappa)} (\varepsilon_{ijk}k_jg_k + aZ_i - ak_ik_rZ_r). \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Também podemos escrever que

$$\begin{aligned} f^{(0)}_1 f^{(0)} &= \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \frac{(mI)^3}{(2\pi kT)^6} \exp \left[- \left(\frac{mC^2}{2kT} + \frac{I\Omega^2}{2kT} \right) \right] \\ &= \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \frac{(mI)^3}{(2\pi kT)^6} \exp \left[- \left(\frac{m}{2kT} \right) \left(2G^2 + \frac{1}{2}g^2 \right) - \frac{I}{2kT} \left(2Z^2 + \frac{1}{2}z^2 \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

$$C_i C_j = G_i G_j - \frac{1}{2}g_j G_i - \frac{1}{2}g_i G_j + \frac{1}{4}g_i g_j \quad (\text{C.11})$$

e

$$\begin{aligned} C'^{1'}_{<k} C'^{1'}_{l>} + C'^{1'}_{<k} C'^{1'}_{l>} - C^1_{<k} C^1_{l>} - C_{<k} C_{l>} &= \\ &= -\frac{\kappa}{(\kappa+1)} \left[2g_k g_l + \frac{2}{\kappa} g_k g_l (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) - a\varepsilon_{lrs} g_k k_r Z_s - a\varepsilon_{kpq} g_l k_p Z_q \right] \\ &+ \frac{2\kappa^2}{(\kappa+1)^2} \left[g_l g_k + \frac{2}{\kappa} g_l g_k (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) + \frac{1}{\kappa^2} k_l k_k (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^2 + a^2 \varepsilon_{kpq} \varepsilon_{lrs} k_p k_r Z_q Z_s \right] \end{aligned}$$

$$-\frac{2\kappa^2}{3(\kappa+1)^2} \left[g^2 + \frac{2}{\kappa} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^2 + \frac{1}{\kappa^2} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^2 + a^2 \varepsilon_{pqm} \varepsilon_{prs} k_q k_r Z_m Z_s \right] \delta_{kl} \\ - \frac{2\kappa}{3(\kappa+1)} \left[g^2 + \frac{1}{\kappa} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^2 \right] \delta_{kl}. \quad (\text{C.12})$$

Substituindo as equações (C.7), (C.10), (C.11) e (C.12) na (C.5), obtemos:

$$I_1 = \frac{\varrho}{2} \left(\frac{mI}{2\pi} \right)^3 \frac{p_{<ij>}}{(kT)^3} \int \exp \left[-\frac{m}{kT} \left(G^2 + \frac{1}{4} g^2 \right) - \frac{I}{kT} \left(Z^2 + \frac{1}{4} z^2 \right) \right] \times \\ \left[G_i G_j - \frac{1}{2} g_i G_i - \frac{1}{2} g_j G_j + \frac{1}{4} g_i g_j \right] \left\{ -\frac{\kappa}{\kappa+1} \left[2g_k g_l + \frac{2}{\kappa} g_k g_l (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) \right. \right. \\ \left. \left. - a \varepsilon_{irs} g_i k_r Z_s - a \varepsilon_{kpq} g_i k_p Z_q \right] + \frac{2\kappa^2}{(\kappa+1)^2} \left[g_l g_k + \frac{2}{\kappa} g_l g_k (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) + \frac{1}{\kappa^2} k_l k_k (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^2 \right. \right. \\ \left. \left. + a^2 \varepsilon_{kpq} \varepsilon_{irs} k_p k_r k_s Z_q Z_s \right] - \frac{2\kappa}{3(\kappa+1)} \left[g^2 + \frac{1}{\kappa} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{g})^2 \right] \delta_{kl} - \frac{2\kappa^2}{3(\kappa+1)^2} \left[g^2 + \frac{2}{\kappa} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^2 \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\kappa^2} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^2 + a^2 \varepsilon_{plm} \varepsilon_{prs} k_l k_m Z_m Z_s \right] \delta_{kl} \right\} a^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) dk dg dz dG dZ. \quad (\text{C.13})$$

As integrais em $\mathbf{k}$ podem ser realizadas de imediato com as fórmulas do apêndice A. Para realizar as integrações em $\mathbf{g}$ empregamos a transformação para coordenadas esféricas $dg = 4\pi g^2 dg$ e as fórmulas do Apêndice A; procedimento análogo é utilizado para as variáveis G_j , z_k e Z_l . Ainda com o emprego das fórmulas do apêndice A, obtemos para a equação (C.13):

$$I_1 = -\frac{8\sqrt{\pi}}{15} \varrho \left(\frac{a}{m} \right)^2 \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} \frac{(13\kappa+6)}{(\kappa+1)^2} p_{<kl>}. \quad (\text{C.14})$$

Com procedimento semelhante obtemos para a integração da equação (C.4):

$$I_2 = -\frac{8\sqrt{\pi}}{3} \varrho \left(\frac{a}{m} \right)^2 \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} \frac{\kappa}{(\kappa+1)^2} q_{<kl>}. \quad (\text{C.15})$$

de modo que resulta para a equação (C.2):

$$I = -\frac{8\sqrt{\pi}}{15} \varrho \left(\frac{a}{m} \right)^2 \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{(\kappa+1)^2} [(13\kappa+6) p_{<kl>} + 5\kappa q_{<kl>}], \quad (\text{C.16})$$

que é o lado direito da equação (4.201).

Apêndice D

Polinômios de Sonine

Certos problemas em física teórica, como por exemplo, o problema de autovalores na mecânica quântica, recaem em equações diferenciais do tipo

$$xy'' + (m+1-x)y' + (n-m)y = 0, \quad (\text{D.1})$$

que é conhecida como equação diferencial associada de Laguerre. As soluções desta equação para valores não negativos de m e n são dadas através dos polinômios associados de Laguerre de grau $n-m$

$$y(x) = L_n^{(m)}(x), \quad \text{para } m \leq n. \quad (\text{D.2})$$

A função geratriz dos polinômios $L_n^{(m)}(x)$ é dada por

$$(-1)^m (1-z)^{-(m+1)} \exp\left(-\frac{xz}{1-z}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{L_{n+m}^{(m)}(x)}{(n+m)!} z^n, \quad (\text{D.3})$$

enquanto que sua fórmula geral é

$$L_n^{(m)}(x) = \sum_{k=0}^{n-m} (-1)^{k+m} \frac{(n!)^2}{(n-m-k)! (k+m)! k!} x^k. \quad (\text{D.4})$$

Os polinômios de Laguerre $L_n^{(m)}(x)$ formam um conjunto de funções ortogonais com relação à função peso $e^{-x}x^m$ no intervalo $0 < x < \infty$. isto é,

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^m L_n^{(m)}(x) L_p^{(m)}(x) dx = \frac{(n!)^3}{(n-m)!} \delta_{np}. \quad (\text{D.5})$$

Conforme é visto no capítulo 5, a solução da equação de Boltzmann através do método de Chapman-Enskog requer a expansão de coeficientes em série de polinômios de Sonine $S_m^{(n)}(x)$. Estes estão relacionados com os polinômios associados de Laguerre através de

$$S_m^{(n)}(x) = \frac{(-1)^m}{(n+m)!} L_{n+m}^{(m)}(x). \quad (D.6)$$

Portanto, segundo as equações (D.3) e (D.6), a função geratriz, a fórmula geral e a condição de ortogonalidade para os polinômios de Sonine são expressas, respectivamente, por

$$(1-z)^{-(m+1)} \exp\left(-\frac{xz}{1-z}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} S_m^{(n)}(x) z^n, \quad (D.7)$$

$$S_m^{(n)}(x) = \sum_{k=0}^n \frac{(n+m)!}{k! (n-k)! (k+m)!} (-x)^k, \quad (D.8)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^m S_m^{(n)}(x) S_m^{(p)}(x) dx = \frac{(n+m)!}{n!} \delta_{np}. \quad (D.9)$$

Para os polinômios de Sonine de ordem n , índice $(l + \frac{1}{2})$ e variável $\beta C^2 = \frac{mC^2}{2kT}$, as equações (D.8) e (D.9) são escritas na forma

$$S_{l+\frac{1}{2}}^{(n)}(\beta C^2) = \sum_{k=0}^n \frac{\Gamma(n+l+3/2)}{k! (n-k)! \Gamma(k+l+3/2)} (-\beta C^2)^k, \quad (D.10)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta C^2} C^{2l+2} S_{l+\frac{1}{2}}^{(n)}(\beta C^2) S_{l+\frac{1}{2}}^{(p)}(\beta C^2) \beta^{l+\frac{3}{2}} dC = \frac{1}{2} \frac{\Gamma(n+l+3/2)}{n!} \delta_{np}. \quad (D.11)$$

onde $\Gamma(m + \frac{1}{2}) = \frac{(2m-1)!!}{2^m} \sqrt{\pi}$ é a função gama.

A partir da equação (D.10) escrevemos os três primeiros polinômios de Sonine:

$$S_{l+\frac{1}{2}}^{(0)}(\beta C^2) = 1, \quad (D.12)$$

$$S_{l+\frac{1}{2}}^{(1)}(\beta C^2) = l + \frac{3}{2} - \beta C^2, \quad (D.13)$$

$$S_{l+\frac{1}{2}}^{(2)}(\beta C^2) = \frac{1}{2} \left(l + \frac{5}{2}\right) \left(l + \frac{3}{2}\right) - \left(l + \frac{5}{2}\right) \beta C^2 + \frac{1}{2} \beta^2 C^4. \quad (D.14)$$

Apêndice E

Condição de Salto para Campos

Se Ψ representa uma propriedade aditiva qualquer e ψ a sua densidade, a quantidade Ψ_V num volume material $V(t)$, cuja superfície $\partial V(t)$ se move com uma velocidade v igual à velocidade dos pontos materiais interiores à superfície $\partial V(t)$, é dada por

$$\Psi_V = \int_{V(t)} \psi dV. \quad (\text{E.1})$$

A mudança temporal Ψ_V terá, em geral, duas contribuições ¹:

(i) uma contribuição devida a uma densidade de fluxo Φ_i através da superfície $\partial V(t)$. Se n representar a normal unitária à superfície $\partial V(t)$ e da um elemento de área desta superfície, o fluxo através da superfície será dado por:

$$- \oint_{\partial V(t)} \Phi_i n_i da; \quad (\text{E.2})$$

(ii) uma contribuição devida a uma densidade de produção σ no interior do volume $V(t)$, isto é,

$$\int_{V(t)} \sigma dV. \quad (\text{E.3})$$

Portanto, a mudança temporal de Ψ_V pode ser escrita como

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \psi dV = - \oint_{\partial V(t)} \Phi_i n_i da + \int_{V(t)} \sigma dV. \quad (\text{E.4})$$

O seguinte teorema é válido para volumes materiais:

Teorema de transporte: Seja $V(t)$ um volume material cuja superfície $\partial V(t)$, de normal unitária n , se move com velocidade v . Então, para qualquer função suave $\psi(x, t)$, temos [70]:

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \psi dV = \int_{V(t)} \frac{\partial \psi}{\partial t} dV + \oint_{\partial V(t)} \psi v \cdot n da. \quad (\text{E.5})$$

¹ Não estamos interessados aqui em suprimentos devidos a forças externas ou radiação.

Figura E.1: Superfície singular para um volume de fluido

Se combinarmos as equações (E.4) e (E.5) e utilizarmos o teorema da divergência segue que

$$\int_{V(t)} \left[\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\psi v_i + \Phi_i) - \sigma \right] dV = 0. \quad (E.6)$$

Como a equação anterior é válida para todos os pontos regulares do volume material $V(t)$, obtemos a forma local da equação geral de balanço

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\psi v_i + \Phi_i) = \sigma. \quad (E.7)$$

Dizemos que $S(t)$ é uma superfície singular se algum campo experimenta um salto (ou descontinuidade) através de S . Considere agora que o volume material $V(t)$ contém uma superfície singular $S(t)$. Sendo ϕ um campo seus respectivos limites ϕ^+ e ϕ^- em ambos os lados de S existem mas não são necessariamente iguais. Define-se o salto do campo ϕ através de S , por

$$[\![\phi]\!] = \phi^+ - \phi^-. \quad (E.8)$$

Se a superfície singular S se desloca com uma velocidade $u_i(\mathbf{x}, t)$, onde e_i é um versor normal à superfície singular (veja a figura E.1), a forma geral da equação de balanço em pontos singulares é dada por [69]

$$[\![\Phi_i]\!] e_i + [\![\psi (v_i - u_i)]\!] e_i = 0. \quad (E.9)$$

Na tabela 1 apresentamos as respectivas densidades, fluxos e produções ao identificarmos a grandeza Ψ à massa, momento linear, energia e entropia: p_{ij} é o tensor pressão, q_j o fluxo de calor, ε a energia específica interna, $\varrho\eta$ a entropia específica e ϕ_i o fluxo.

Das equações (E.7) e (E.9) resultam as seguintes equações de balanço local e para pontos singulares do fluido:

Ψ	ψ	Φ_i	σ
massa	ρ	0	0
momento linear	ρv_i	p_{ij}	0
energia	$\rho(\varepsilon + \frac{1}{2}v^2)$	$p_{ij}v_j + q_i$	0
entropia	$\rho\eta$	ϕ_i	ς

Tabela E.1: Densidades, fluxos e produções para a grandeza Ψ

• massa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0 \quad (\text{E.10})$$

$$\llbracket \rho(v_i - u_i) \rrbracket e_i = 0 \quad (\text{E.11})$$

• densidade de momento linear

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_i v_j + p_{ij}) = 0 \quad (\text{E.12})$$

$$\llbracket p_{ij} \rrbracket e_j + \llbracket \rho v_i (v_j - u_j) \rrbracket e_j = 0 \quad (\text{E.13})$$

• energia específica

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(\varepsilon + \frac{1}{2} v^2 \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\rho \left(\varepsilon + \frac{1}{2} v^2 \right) v_j + p_{ij} v_i + q_j \right] = 0 \quad (\text{E.14})$$

$$\llbracket q_j + p_{ij} v_i \rrbracket e_j + \llbracket \rho \left(\varepsilon + \frac{1}{2} v^2 \right) (v_j - u_j) \rrbracket e_j = 0 \quad (\text{E.15})$$

• densidade de entropia

$$\frac{\partial \rho \eta}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \eta v_i + \phi_i) = \varsigma \geq 0 \quad (\text{E.16})$$

$$\llbracket \phi_i \rrbracket e_i + \llbracket \rho \eta (v_i - u_i) \rrbracket e_i = 0. \quad (\text{E.17})$$

No capítulo 5 utilizamos as condições de salto para um volume material com uma superfície singular ambos em repouso ($v_i = 0$ e $u_i = 0$), de modo que as condições de salto A.15 e A.17 podem se escritas como

$$\llbracket q_i \rrbracket e_i = 0 \quad (\text{E.18})$$

$$\llbracket \phi_i \rrbracket e_i = 0. \quad (\text{E.19})$$

Bibliografia

- [1] Maxwell, J.C.: *Illustrations of the Dynamical Theory of Gases*, Phil. Magazine 19 (1860) 19-32; 20 (1860) 21-36.
- [2] Maxwell, J.C.: *On the Dynamical Theory of Gases*, Phil. Trans. Roy. Soc. London 157 (1867) 49-88.
- [3] Boltzmann, L.: *Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen*, Sitzungs Berichte, Kaiserl. Akad. der Wissenschaften 66 (2) (1872) 275-370.
- [4] Boltzmann, L.: *Ueber das Wärmegleichgewicht von Gasen, auf welche äussere Kräfte wirken*, Sitzungs Berichte der Oesterr. Akad. der Wissenschaften, Mathem.-Naturwiss. Klasse 72 (2) (1875) 427-457.
- [5] Lorentz, H.A.: *Ueber das Gleichgewicht der lebendigen Kraft unter Gasmolekülen*, Sitz. Ber. Kaiserl. Akad. der Wiss., Mathem.-Naturwiss. Klasse 95 (1887) 115-152.
- [6] Hilbert, D.: *Begründung der kinetischen Gastheorie*, Mathematische Annalen 72 (1916/17) 562-577.
- [7] Chapman, S.: *The Kinetic Theory of Simple and Composite Gases: Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion*, Proc. Roy. Soc. Lond. A93 (1916/17) 1-20.
- [8] Enskog, D.: *Kinetische Theorie der Vorgänge in mässig verdünnten Gasen*, Almqvist and Wiksell, Uppsala (1917).
- [9] Chapman, S.; Cowling, T.G.: *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. Cambridge: Cambridge Univ. Press (1970).
- [10] Burnett, D.: *The Distribution of Molecular Velocities and the Mean Motion in a Non-Uniform Gas*, Proc. London Math. Soc. 40 (1935) 382-435.
- [11] Grad, H.: *On the Kinetic Theory of Rarefied gases*, Commun. Pure Appl. Math. 2 (1949) 331-407.

- [12] Wang-Chang, C.S.; Uhlenbeck, G.E.; de Boer, J.: *The Heat Conductivity and Viscosity of Polyatomic Gases*, Studies in Statistical Mechanics, Vol.II, North-Holland, Amsterdam (1964) 243-268.
- [13] Waldmann, L.: *Die Boltzmann Gleichung für Gase mit rotierenden Molekülen*, Zeitschr. Naturf. 12a (1957) 660-662.
- [14] Snider, R.F.: *Quantum-Mechanical Modified Boltzmann Equation for Degenerate Internal States*, J. Chem. Phys. 32 (1960) 1051-1060.
- [15] McCourt, F.R.W.; Snider, R.F.: *Thermal Conductivity of a Gas with Rotational States*, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3185-3194; 43 (1965) 2276-2283.
- [16] McCourt, F.R.W.; Beenakker, J.J.: *Magnetic and Electric Effects on Transport Properties*, Ann. Rev. Phys. Chem. 21 (1970) 47-72.
- [17] Bryan, G.H.: *On our Knowledge of Thermodynamics*, Brit. Assoc. Reports (1894) 83.
- [18] Bezerra Jr., A. G.; Reinecke, S.; Kremer, G.: *A Combined Chapman-Enskog and Grad Method. I. Monatomic Gases and Mixtures*, Continuum Mech. Thermodyn., 6 (1994) 149-160.
- [19] Rodbard, M. G.; Bezerra Jr., A. G.; Kremer, G.M.: *A Combined Chapman-Enskog and Grad Method. II. Ionized Gases*, Physics of of Plasmas, 2, 642 (1995).
- [20] Kagan, Yu.; Afanase'v, A. M.: *On the Kinetic Theory of Gases with Rotational Degrees of Freedom*, Sov. Phys. JETP, 14 (1962) 1096-1101.
- [21] Smith, G. F.: *On the Isotropic Function of Symmetric Tensors, Screw-Symmetric Tensors and Vectors*, J. Int. Engien. Sci., 9 (1971) 899-916.
- [22] Maxwell, J.C.: *On Stresses in Rarefied Gases Arising from Inequalities of Temperature*, Phil. Trans. Roy. Soc., 170 (1879) 231-256.
- [23] Brush, S.G.: *A History of the Kinetic Theory of Gases in the 19th Century*, Vol.1: Physics and the Atomists, North-Holland, Amsterdam (1986).
- [24] Scott, G.G.; Sturmer, H.W.; Williamson, R.M.: *Gas Torque Anomaly in Weak Magnetic Fields*, Phys. Rev. 158 (1967) 117-121.
- [25] Levi, A.C.; Beenakker, J.J.M.: *Thermomagnetic Torques in Dilute Gases*, Phys. Letters 25A (1967) 350-352.

- [26] Kremer, G.M.: *Extended Thermodynamics of Molecular Ideal Gases*, Continuum Mech. Thermodyn., 1 (1989) 21-45.
- [27] Kremer, G.M.: *Zur erweiterten Thermodynamik idealer und dichter Gase*. Diss. TU Berlin (1985).
- [28] Ikenberry, E.; Truesdel, C.: *On the Pressure and the Flux of Energy in a Gas According to Maxwell's Kinetic Theory I*, J. Ration. Mech. Anal., 5 (1956) 1-54.
- [29] Ferziger, J. H.; Kaper, H. G.: *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*, North Holland, Amsterdam (1967).
- [30] Kogan, M. N.: *Rarefied Gas Dynamics*, Plenum Press, New York (1969).
- [31] Kremer, G. M.: *A Equação de Boltzmann e os Processos de Transporte em Gases*, notas de aula para o curso de Pós-Graduação em Física, Dep. de Física, UFPR, Curitiba (1995).
- [32] Kremer, G. M.: *Teoria Cinética de Gases Poliatômicos*, Tese apresentada para o Concurso de Professor Titular, Dep. de Física, UFPR, Curitiba (1987)
- [33] Sommerfeld, A.: *Thermodynamics and Statistical Mechanics. Lectures on Theoretical Physics*, vol. V, p. 332. New York: Academic Press, Inc. (1967).
- [34] Lax, E.: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, vol. 1, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1967).
- [35] Bousheri, A. J.; Bzowski, J.; Kestin, J. e Mason, E. A.: *Equilibrium and Transport Properties of Eleven Polyatomic Gases at Low Density*, J. Phys. Chem., Ref. Data, 16, 3. (1987) 445-466.
- [36] Itterbeek, A. van: *Bestimmung der inneren Reibung von schwerem und leichtem Methan zwischen 322 K und 90 K*, Physica, 7, 831 (1940).
- [37] Reid, R. C.; Sherwood, T. K.: *The Properties of Gases and Liquids*, Mc Graw-Hill, New York (1966).
- [38] Eucken, E.: *Ueber das Wärmeleitvermögen, die spezifische Wärme und die innere Reibung der Gase*, Phys. Zeits., 14 (1913) 324-332.
- [39] Pidduck, F.B.: *The Kinetic Theory of Special Type of a Rigid Molecules*, Proc. Roy. Soc. A, 101 (1922) 101-112.

- [40] Jeans, J. H.: *The Distribution of Molecular Energy*, Phil. Trans. Roy. Soc., A196 (1901) 397-431.
- [41] Kihara, T.: J. Phys. Soc. Japan, 6 (1951) 289.
- [42] Cercignani, C.; Lampis, M.: *On the H-theorem for Polyatomic Gases*, J. Stat. Phys., 26 (1981) 795-801.
- [43] Reinecke, S.; Kremer, G.: *A Generalization of the Chapman-Enskog and Grad Methods*, Continuum Mech. Thermodyn., 3 (1991) 155-167.
- [44] Kremer, G.M.: *Kinetic Theory of a Rarefied of Rough Spheres*, Rev. Bras. Fis., 17 (1987) 370-386.
- [45] Senftleben, H.: *Einfluss eines Magnetfelds auf das Wärmeleitungsvermögen von paramagnetischen Gasen*, Physik. Zeitschr., 31 (1930) 961-963.
- [46] Engelhardt, H.; Sack, H.: Physik. Zeitschr., 33 (1932) 724-727.
- [47] Gorter, C. J.: *Zur Interpretierung des Senftleben-Effekts*, Naturwiss., 26 (1938) 140.
- [48] Beenakker, J. J. M.; Scoles, G.; Knaap, H. F. P.; Jonkman, R. M.: Phys. Lett., 2, (1962) 5-6.
- [49] Wakeham, W. A.; Dickinson, A. S.; McCourt, F. R. W.; Vesovic, V.: *Status and Future Developments in the Study of Transport Properties*, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publis., Dordrecht, Boston, London (1992) 117-153.
- [50] McCourt, F. R. W.; Beenakker, J. J. M.; Köhler, W. E.; I. Kušćer: *Nonequilibrium Phenomena in Polyatomic Gases*. Vol. 1: Dilute Gases, Oxford University Press, Oxford (1990).
- [51] Kagan, Yu.; Maksimov L.: *Transport Phenomena in Paramagnetic Gas*, Sov. Phys. JETP, 14, (1962) 604-610.
- [52] Knaap, H. F. P.; Beenakker, J. J. M.: *Heat Conductivity and Viscosity of a Gas of Non-Spherical Molecules in a Magnetic Field*, Physica, 33, (1967) 643-669.
- [53] Klein, M. W.; Hoffman, D. K.; Dahler, J. S.: *External Field Dependence of Transport Properties. I. Thermal Conduction in a Fluid of Rough Spheres*, J. Chem. Phys., 49 (1968) 2321-2333.

- [54] Hulsman, H.; Knaap, H. F. P.: *Experimental Arrangements for Measuring the Five Independent Shear-Viscosity Coefficients in a Polyatomic Gas in a Magnetic Field*, Physica, 50 (1970) 565-572.
- [55] McCourt, F. R. W.; Knaap, H. F. P.; Moraal, H.: *The Senfleben-Beenakker Effects for a Gas of Rough Spheres Spherical Molecules, I. Thermal Conductivity*, Physica, 43 (1969) 485-512.
- [56] Moraal, H.; McCourt, F. R.; Knaap, H. F. P.: *The Senfleben- Beenakker Effects for a Gas of Rough Spherical Molecules. II. The Viscosity Scheme*, Physica, 45 (1969) 455-468.
- [57] Kogan, M.N.: *On the Principle of Maximum Entropy*, Proc. 5th Int. Symp. Rar. Gas Dyn., vol. I, Academic Press, New York (1967) 359-368.
- [58] Butkov, E.: *Mathematical Physics*, Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1973 (Capítulo 13)
- [59] Waldmann, L.: *Proc. Int. Sem. on the Transp. Prop. of Gases*, Providence (1964) 59.
- [60] de Groot, S. R.; Mazur, P.: *Non-equilibrium Thermodynamics*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1969).
- [61] Condiff, D. W.; Lu, W. K.; Dahler, J. S.: *Transport Properties of Polyatomic Fluids, a Dilute Gas Of Perfectly Rough Spheres*, J. Chem. Phys., 42 (1965) 3445-3475.
- [62] Korving, J.; Honeywell, W. I.; Bose T. K.; Beenakker, J. J. M.: *The Influence of Magnetic Field on the Transport Properties of Gases of Polyatomic Molecules. II. Thermal Conductivity*, Physica, 36 (1967) 198-214.
- [63] Hermans, L. J. F.; Fortuin, P. H.; Knaap, H. F. P.; Beenakker, J. J. M.: *Transverse Heat Transport in Polyatomic Gases under Influence of a Magnetic Field*, Phys. Letters, 25A, 2 (1967) 81-82.
- [64] Thijssen, B. J.; Denissen, W. A. P.; Hermans, L. J. F; Knaap, H. F. P.; Beenakker, J. J. M.: *The Thermal Conductivity of Polar Gases in a Magnetic Field*, Physica, 97A (1979) 467-514.
- [65] Hulsman, H.; Burgmans, A.L.J.: *The Five Shear Viscosity Coefficients of a Polyatomic Gas in a Magnetic Field*, Phys. Letters, 29A (1969) 629-630.
- [66] Fock, J.; Uhlenbeck, G.E.: *Propagation of Sound in Monatomic Gases*, Phys. Rev. Letters 19 (1967) 1025-1027.

- [67] Marques Jr., W.; Kremer, G.M.: *On Enskog's Dense Gas Theory. II. The Linearized Burnett Equations for Monatomic Gases*, Rev. Bras. Fis., 21 (1991) 402-417.
- [68] Fernandes, A.S.; Kremer, G. M.: *Kinetic and Phenomenological Theories for the Linearized Burnett Equations of a Molecular Gas*, Continuum Mech. Thermodyn., 5 (1993) 67-81.
- [69] Müller, I.: *Thermodynamics*, Pitman Advanced Publishing Program, Boston, London, Melbourne (1985).
- [70] Liu, I-Shih: *Mechanics of Continuous Media*. Notas de Aula, IM-UFRJ (1995).