# SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Mezcla de N componentes diluida. Problema mucho más complicado que el gas simple: Son necesarios más parámetros para caracterizar el sistema (razón de masas, razón de concentraciones, razón de tamaños, ...) y aparecen más coeficientes de transporte.

En el límite de densidades bajas: $f_i(\vec{r}, \vec{v}; t)\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{v}$

Número medio de partículas de especie $i$ que en $t$, entre $\vec{r}, \vec{r}+d^3\vec{r}$ y con $\vec{v}, \vec{v}+d^3\vec{v}$

Grupo de ecs de Boltzmann acopladas:

$$\frac{\partial}{\partial t} f_i + \vec{v}\cdot\nabla f_i = J_{ii}[f_i, f_i] + \sum_{j\neq i}^{N} J_{ij}[f_i, f_j] \qquad i = 1, \dots, N$$

$$= \text{AUTOCOLISIONES} + \text{COLISIONES CRUZADAS}$$

$$J_{ij}[f_i, f_j] = \int d\vec{v}_1 \int d\Omega\, |\vec{v}-\vec{v}_1|\, \sigma_{ij} \left[ f_i(\vec{v}) f_j(\vec{v}_1) - f_i(\vec{v}') f_j(\vec{v}_1') \right]$$

## INVARIANTES COLISIONALES (LEYES DE CONSERVACIÓN)

i) Número de partículas de cada especie

$$\int d\vec{v}\; J_{ij} = 0$$

ii) Momento total en la colisión $i$-$j$ :

$$\int d\vec{v}\; m_i\vec{v}\; J_{ij} + \int d\vec{v}\; m_j\vec{v}\; J_{ji} = 0$$

iii) Energía total en la colisión $i$-$j$ :

$$\int d\vec{v}\; m_i v^2 J_{ij} + \int d\vec{v}\; m_j v^2 J_{ji} = 0$$

Conservación de densidades de :

$$n_i = \int d\vec{v}\; f_i$$

$$\rho\vec{u} = \sum_i \int d\vec{v}\; m_i\vec{v}\; f_i = \sum_i \rho_i \vec{u}_i$$

$$\frac{3}{2} n k_B T + \frac{1}{2}\rho u^2 = \sum_i \int d\vec{v}\; \frac{m_i}{2} v^2 f_i$$

donde $\rho_i = m_i n_i \quad , \quad \rho = \sum_i \rho_i$

"Temperatura" local de la especie $i$

$$\frac{3}{2} n_i k_B T_i = \int d\vec{v}\; \frac{1}{2} m_i (\vec{v}-\vec{u}_i)^2 f_i$$

Temperatura local de la mezcla

$$\frac{3}{2} n k_B T = \sum_i \left[ \frac{3}{2} n_i k_B T_i + \frac{1}{2} m_i n_i (\vec{u}_i - \vec{u})^2 \right]$$

# MODELOS CINÉTICOS

Idea general: $J_{ij} \cong K_{ij} = -\mathcal{J}_{ij}\left(f_i - f_{ij}^R\right)$

$\mathcal{J}_{ij} \equiv$ FRECUENCIA DE COLISIÓN EFECTIVA de 1 de $i$ con $n_j$ de $j$

$n_i \mathcal{J}_{ij} = n_j \mathcal{J}_{ji}$ Propiedad general

$f_{ij}^R$ : FUNCIÓN DE REFERENCIA. Debe depender de los campos hidrodinámicos.

Exigimos que $K_{ij}$ retenga las propiedades más importantes de $J_{ij}$

Gross and Krook [PR 102, 593, (1956)]

$$f_{ij}^R = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T_{ij}}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m_i}{2k_B T_{ij}}\left(\vec{v} - \vec{u}_{ij}\right)^2\right]$$

$(\vec{u}_{ij}, T_{ij})$ campos a determinar. Tienen en cuenta las interacciones.

Condiciones:

① Ecuaciones de conservación

Ecuación de continuidad se verifica trivialmente. No da información

Conservación del momento: $m_i \vec{u}_{ij} + m_j \vec{u}_{ji} = m_i \vec{u}_i + m_j \vec{u}_j$

Conservación de energía:

$$\frac{3}{2} k_B \left(T_{ij} + T_{ji}\right) = \frac{3}{2} k_B \left(T_i + T_j\right) + \frac{m_i m_j}{2(m_i + m_j)} \left(\vec{u}_j - \vec{u}_i\right)^2$$

② Transferencia colisional de momento y energía idéntica a Boltzmann para Maxwell

$$\int d\vec{v}\; m_i \vec{v}\, J_{ij} = \int d\vec{v}\; m_i \vec{v}\, K_{ij}$$

$$\int d\vec{v}\; \frac{m_i}{2} (\vec{v}-\vec{u}_i)^2 J_{ij} = \int d\vec{v}\; \frac{m_i}{2} (\vec{v}-\vec{u}_i)^2 K_{ij}$$

① + ② conducen a que:

$$\vec{u}_{ij} \equiv \vec{u}_{ji} = \frac{m_i \vec{u}_i + m_j \vec{u}_j}{m_i + m_j}$$

$$T_{ij} = T_i + 2 \frac{m_i m_j}{(m_i+m_j)^2} \left[ (T_j - T_i) + \frac{m_j}{6k_B} (\vec{u}_i - \vec{u}_j)^2 \right]$$

$$\Im_{ij} = \nu_{ij}$$

Caracter altamente no lineal de $f_{ij}^R$ en contraste al caracter BILINEAL de $J_{ij}$. Por ello si $m_i = m_j = \dots = m$

$$- \sum_i \sum_j \Im_{ij} (f_i - f_{ij}^R) \neq K(f)$$

No se reduce a ecuación CERRADA para $f$ !!

Limitación de este tipo de modelos. No pueden utilizarse para analizar AUTODIFUSIÓN. Se utilizan generalmente en límites de mezclas de masas dispares.

Caso especial: Especies mecánicamente equivalentes
(AUTODIFUSIÓN)

$\sigma_{ij} \equiv \sigma$

$$f = \sum_{i=1}^{N} f_i \Rightarrow \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} J_{ij}[f_i, f_j] = J[f,f]$$

Ecuación de Boltzmann de un gas simple:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}\cdot\nabla f = J[f,f]$$

Consecuencia directa de leyes mecánicas

Moléculas de MAXWELL: $F_{ij} = X_{ij}/r^5$

$$\int d\vec{v}\; m_i\vec{v}\; J_{ij} = -\nu_{ij} \frac{m_i m_j}{m_i+m_j} n_i (\vec{u}_i - \vec{u}_j)$$

$$\int d\vec{v}\; \frac{1}{2} m_i (\vec{v}-\vec{u}_i)^2 J_{ij} = -\nu_{ij} \frac{m_i m_j}{(m_i+m_j)^2} n_i [3k_B(T_i - T_j)$$

$$- m_j (\vec{u}_i - \vec{u}_j)^2]$$

$$\nu_{ij} = A\, n_j \left[X_{ij} \frac{m_i+m_j}{m_i m_j}\right]^{1/2}$$

V. Garzó, A. Santos, and J.J. Brey [Phys. Fluids A, 1, 380 (1989)]

Para resolver dicha dificultad

$$f_{ij}^R = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_i}{2k_B T} V^2\right)\left(1 + A_{ij} + \vec{B}_{ij}\cdot\vec{V} + C_{ij} V^2\right)$$

$\vec{V} = \vec{v} - \vec{u}$. Estructura análoga a LINEARIZACIÓN alrededor de equilibrio local caracterizado por $\vec{u}$ y $T$. $K_{ij}$ depende del estado del sistema como un todo. Efecto global de colisiones sobre $f_i$ es hacerla tender a $f^{LE}(n_i, \vec{u}, T)$. Peculiriaridades de colisiones $(i,j)$ se toman en cuenta a través de $(A_{ij}, B_{ij}, C_{ij})$.

Tratamiento global de colisiones: Modelo parece ademarse mejor a mezclas de masas no muy dispares, aunque en principio no hay ninguna restricción

Necesitamos especificar $5N^2$ parámetros. Condiciones:

1. Ecs de conservación: $3N^2 + 2N$ relaciones:

$$A_{ij} = -3\frac{k_B T}{m_i} C_{ij} \quad ,$$

$$\vec{B}_{ij} + \vec{B}_{ji} = \frac{1}{k_B T}\left[m_i(\vec{u}_i - \vec{u}) + m_j(\vec{u}_j - \vec{u})\right] \quad ,$$

$$\frac{C_{ij}}{m_i} + \frac{C_{ji}}{m_j} = \frac{1}{2k_B T}\left(\frac{T_i - T}{T} + \frac{m_i}{3k_B T}(\vec{u}_i - \vec{u})^2 + \frac{T_j - T}{T} + \frac{m_j}{3k_B T}(\vec{u}_j - \vec{u})^2\right)$$

Términos de AUTOCOLISIÓN especificados. Necesitamos $2N(N-1)$ [illegible] condiciones adicionales para los de COLISIONES CRUZADAS.

Anteriores condiciones GARANTIZAN la consistencia del modelo en el caso de partículas MECÁNICAMENTE EQUIVALENTES.

Si $m_i = m_j = \dots = m$ : $f = \sum_i f_i$

Frecuencias de colisión exactas de Boltzmann: $\sum_j \mathcal{J}_{ij} = \mathcal{J}$ , $\forall i$

Si queremos que $\mathcal{J}_{ij}^{\text{MODELO}}$ tengan esta propiedad:

ⓐ $\mathcal{J}_{ij}(n_i, T_i) \equiv \mathcal{J}_{ij}(n_j)$ ó ⓑ $\mathcal{J}_{ij}(n_j, T)$

(Potencial de Maxwell)

$$\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}\cdot\nabla\right) f_i = -\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \mathcal{J}_{ij}\left(f_i - f_{ij}^{R}\right)$$

$$= -\mathcal{J} f + f^{LE} \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \frac{n_i}{n} \mathcal{J}_{ij}$$

$$+ f^{LE} \underbrace{\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \frac{n_i}{n} \mathcal{J}_{ij}\left(A_{ij} + \vec{B}_{ij}\cdot\vec{V} + C_{ij} V^2\right)}_{0}$$

$$= -\mathcal{J}\left(f - f^{LE}\right) \qquad \text{Modelo BGK}$$

$$f^{LE} = n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2k_B T} V^2\right)$$

Ecuación CERRADA para $f$: Nuestro modelo es una extensión consistente para mezclas multicomponentes de la BGK.

② Ecs de relajación exactas de Boltzmann para moléculas de Maxwell: Si identificamos $\tau_{ij} = \nu_{ij}$

$$\vec{B}_{ij} = \frac{m_i}{k_B T} (\vec{u}_{ij} - \vec{u})$$

$$C_{ij} = \frac{m_i}{2k_B T} \left[ \frac{T_{ij} - T}{T} + \frac{m_i}{3k_B T} (\vec{u}_{ij} - \vec{u})^2 \right]$$

Ecuaciones de transporte de Navier-Stokes:

$$\vec{J}_i = - L_{iq} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_j L_{ij} \left( \frac{\nabla \mu_j}{T} \right)_T$$

$$\vec{J}_q' \equiv \vec{J}_q - \frac{5}{2} k_B T \sum_i \frac{\vec{J}_i}{m_i}$$

$$= - L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_i L_{qi} \left( \frac{\nabla \mu_i}{T} \right)_T$$

Nuestro modelo predice que: $L_{iq} = L_{qi} = 0$

$$L_{ij} = L_{ji}$$

CONSISTENTE con las relaciones (macroscópicas) de RECIPROCIDAD DE ONSAGER. Propiedad esencial