DIFUSIÓN COLECTIVA Y TÉRMICA PARA UN SISTEMA DE N PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS ASIMÉTRICAS E INTERACTUANTES

THERMAL AND COLLECTIVE DIFFUSION FOR N INTERACTING-ASYMMETRIC ATMOSPHERIC PARTICLES SYSTEM

Jorge Mulia[1*], Daniel Osorio[1], Pedro G. Reyes[1], Miguel Mayorga[1]
(1) Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ciencias, Avenida Instituto literario No. 100, Colonia Centro, C.P. 50000 Toluca, Edo. de México - México
*autor de contacto (e-mail: jmr@uaemex.mx)

Recibido: 10/08/2011 - Evaluado: 20/10/2011 - Aceptado: 10/01/2012

RESUMEN

En este trabajo se propone un modelo mecánico estadístico en el cual se considera a la atmósfera como un gas de *N* partículas asímetricas e interactuantes, bajo esta consideración se utiliza termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio para determinar un conjunto de ecuaciones tipo Fokker-Planck como funciones de la posición, tiempo, velocidad angular y la orientación molecular de cada partícula asimétrica. Usando el balance del momento lineal en el régimen difusivo se determinan expresiones para 1, 2 y *N* partículas que permiten calcular la presión que ejercen las moléculas atmosféricas asimétricas sobre otras partículas, así como la difusión térmica y colectiva correspondientes. Se obtuvo una explicación teórica de las ecuaciones de continuidad en función de la velocidad angular $\vec{\omega}_i$ y la orientación molecular $\vec{\Omega}_i$ de cada i-ésima partícula asimétrica, de manera interesante se describe la ecuación de balance de masa y la ley de conservación del momento lineal.

ABSTRACT

In this paper we propose a statistical mechanical model which considers the atmosphere as a gas of N interacting asymmetric particles and with this consideration it is used mesoscopic non-equilibrium thermodynamics to determine a set of Fokker-Planck equations as functions of position, time, angular velocity and the molecular orientation of each asymmetric particle. Using the momentum balance in the diffusive regime we determinate expressions for 1, 2 and N particles to calculate the pressure of asymmetric atmospheric molecules on other particles, and the corresponding thermal and collective diffusion. We obtained a theoretical explanation of the equations of continuity in terms of the angular velocity $\vec{\omega}_i$ and the molecular orientation $\vec{\Omega}_i$ of each i-th particle asymmetric, interestingly describes the equation of mass balance and the law of conservation of momentum linear.

Palabras clave: propiedades de transporte; régimen difusivo; difusión colectiva; difusión térmica
Keywords: transport properties; diffusive regime; collective diffusion; thermal diffusion

INTRODUCCIÓN

Para sistemas como la atmósfera y el clima terrestre es importante comprender la distribución molecular de las diferentes partículas que los conforman, lo significativo en estos sistemas es estudiar sus propiedades físicas, estructurales y de transporte tales como la dispersión, absorción, condensación, nucleación y difusión térmica. Diversos tipos de partículas asimétricas están presentes en la atmósfera: un aerosol (García-Colín & Varela, 1996), por ejemplo, consiste en una suspensión de partículas sólidas en un gas con dimensiones de longitud enlogadas (alargadas), simétricas o asimétricas a escala de nanómetros o decenas de micras; las sales secas como los sulfatos y nitratos; así como las diferentes partículas de carbono y bio-aerosoles son otros ejemplos de agregados de cadenas poliméricas atmosféricas con estructura asimétrica.

En la capa atmosférica cerca de la superficie terrestre ocurren procesos de transporte dependientes del momento lineal y del calor quien aumenta la temperatura de la superficie terrestre sin afectar la estructura molecular ni el estado de sus componentes, dicha manifestación de energía se conoce como calor sensible. Asimismo, en la capa referida ocurren procesos donde se genera vapor de agua que interacciona con especies contaminantes (García-Colín & Varela, 1996) con asimetría molecular, su distribución espacial modifican el índice de refracción atmosférico, la absorción y difusión térmica, de esta forma la radiación solar se absorbe y dispersa de forma diferente impactando directamente en el cambio climático (Cheng *et al.*, 2010).

Si bien, muchos esfuerzos se han centrado actualmente en el estudio de aerosoles, constituidos por partículas esféricas, el problema no es sencillo cuando se efectúan investigaciones en donde están presentes partículas reales con estructura molecular asimétrica.

Para volúmenes individuales y homogéneos de una porción atmosférica, gas o líquido, éstos se pueden considerar como sistemas con equilibrio termodinámico local y para éstos se pueden aplicar los resultados de la termodinámica en estado de equilibrio. Sin embargo, es evidente que la atmósfera es profundamente heterogénea y más aun a nivel molecular, por esta razón en la mayoría de los procesos cuando la sustancia no es homogénea, no está en equilibrio termodinámico y se tienen que considerar los procesos fuera de equilibrio.

Generalmente los modelos que describen la dispersión de contaminantes en la atmósfera están basados en las ecuaciones de balance de masa y momento (Ambaum, 2010; de Groot & Mazur, 1984), el presente trabajo proporciona un modelo teórico para estudiar propiedades de transporte en el régimen difusivo a partir del balance de momento, se hace uso de la termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio considerando a la atmósfera terrestre como un gas de N partículas asimétricas e interactuantes, a diferencia de investigaciones previas, en el presente trabajo se consideran otras variables microscópicas moleculares tales como la velocidad angular $\vec{\omega}_i$ y la orientación molecular $\vec{\Omega}_i$ para cada partícula i que conforma el sistema.

El propósito de la teoría aquí desarrollada es coadyuvar a investigaciones orientadas a establecer las condiciones fenomenológicas que propician el cambio climático por la difusión de contaminantes en la atmosfera. Es posible determinar la dinámica de estos sistemas a través del cálculo de fenómenos de transporte, mediante ellos se manifiesta una exposición sistemática y unificada de la transferencia del momento lineal, energía y materia. Usando esta teoría se concluye con el planteamiento de un conjunto de ecuaciones hidrodinámicas para calcular de forma novedosa las difusiones térmica y colectiva, que resultan ser una buena aproximación estadística que apoyan el diagnóstico atmosférico y pronóstico del clima terrestre.

MARCO TEÓRICO

Como ya se ha expuesto, las diferentes partículas que conforman la atmósfera no poseen simetría esférica, por ello partimos de un modelo que incorpora a la atmósfera como un sistema o gas de partículas asimétricas e interactuantes. Mediante el análisis de la termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio (de Groot & Mazur, 1984) se obtienen ecuaciones de tipo Fokker Planck (Mayorga *et al.*, 2002) de N, una y dos partículas asimétricas interactuantes como función no sólo de la posición $\vec{r}_i$ y del tiempo t, sino también de la velocidad angular $\vec{\omega}_t$ y la orientación molecular $\vec{\Omega}_i$ de cada i-ésima partícula. Esta deducción se constituye como el paso previo para establecer la dinámica de muchas moléculas fuera de equilibrio, tal y como se utiliza esta teoría en sistemas constituidos por partículas esféricas simétricas (Mayorga *et al.*, 2002).

El espacio fase ocupado por las *N* partículas asimétricas que forman parte de la atmósfera se describe mediante los valores del vector $\Gamma = \left(\vec{r}_i, \vec{\omega}_i, \vec{\Omega}_i, t\right)$, $i = 1, \ldots, N$. La densidad de probabilidad para las *N* partículas en el espacio fase Γ en el tiempo t se representa mediante la densidad de probabilidad $P^{(N)}(\Gamma, t)$ que satisface la condición de normalización siguiente:

$$\int P^{(N)}(\Gamma, t) d\Gamma = 1, \tag{1}$$

En donde $d\Gamma = d r_N d\omega_N d\Omega_N$. Partiendo del postulado de entropía de Gibbs (Pérez-Madrid *et al.*, 2002) y sin pérdida de generalidad en los cálculos, se toma en consideración que la función de distribución $P^{(N)}(\Gamma, t)$ obedece la ecuación de continuidad siguiente:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial P^{(N)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \vec{u}_i \cdot \frac{\partial P^{(N)}}{\partial \vec{r}_i} + \sum_{i=1}^{N} \vec{\omega}_i \cdot \frac{\partial P^{(N)}}{\partial \vec{\Omega}_i} \\ &- m^{-1} \sum_{i,j=1}^{N} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \vec{r}_i} \cdot \frac{\partial P^{(N)}}{\partial \vec{u}_i} - m^{-1} \sum_{i<j} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \vec{\Omega}_j} \cdot \frac{\partial P^{(N)}}{\partial \vec{\omega}_i} \\ &= -\sum_{i=1}^{N} \frac{\partial}{\partial \vec{u}_i} \cdot J_{\vec{u}_i}^{(N)} - \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial}{\partial \vec{\omega}_i} \cdot J_{\vec{\omega}_i}^{(N)} \\ &- \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \cdot J_{\vec{r}_i}^{(N)} - \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial}{\partial \vec{\Omega}_i} \cdot J_{\vec{\Omega}_i}^{(N)}, \end{aligned} \tag{2}$$

La expresión (2) establece la probabilidad de conservación en todo el espacio fase del sistema atmosférico que se requiera estudiar, el primer término describe la evolución en el tiempo de $P^{(N)}(\Gamma, t)$, a través de este término se determinan diferentes variables estadísticas importantes implícitas tanto en la termodinámica de procesos irreversibles y procesos de transporte como en las ecuaciones de balance de momento, masa o energía. Los procesos de transporte de momento, masa o energía que se producen en la superficie terrestre juegan un papel importante, ya que modifican las propiedades fisicoquímicas de la atmósfera en un rango que oscila entre los 100 y 3000 metros de altura sobre el nivel del mar. Dentro de estos procesos se destacan los fenómenos de fricción, transporte de calor, evapotranspiración y fotosíntesis que dan lugar a modificaciones en el flujo de momento, calor, vapor de agua y CO_2 respectivamente.

El segundo y tercer término de la expresión (2) corresponden a una parte importante de la ecuación de continuidad, muestran una dependencia en los espacios fase de las velocidades lineales $\vec{u}_i$ y angulares $\vec{\omega}_t$ de las partículas que conforman el sistema atmosférico de estudio, los términos de interacción están en el cuarto y quinto término, cada uno de estos términos se encuentra en función de las variaciones en el potencial de interacción $\phi_{ij} = \phi_{ij}\left(\vec{r}_i, \vec{\Omega}_i\right)$ de las partículas, ϕ_{ij} es función de $\vec{r}_i$ y $\vec{\Omega}_i$ y m es la masa de la partícula asimétrica. Los últimos cuatro términos de la expresión (2) están en función de $J_{\vec{u}_i}$, $J_{\vec{\omega}_i}$ que representan los componentes de los flujos de las velocidades lineales y angulares, $J_{\vec{r}_i}$ y $J_{\vec{\Omega}_i}$ son los componentes de los flujos en el espacio fase de las posiciones y las orientaciones respectivamente.

ECUACIONES DE FOKKER PLANCK PARA UN SISTEMA DE UNA Y DOS PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS ASIMÉTRICAS INTERACTUANTES

Cuando la ecuación de continuidad de tipo Fokker-Planck (2) se integra sobre las *N* coordenadas, se obtienen las ecuaciones de continuidad reducidas siguientes:

La ecuación de continuidad *de una* partícula asimétrica atmosférica e interactuante es:

$$\frac{\partial P^{(1)}}{\partial t}+\vec{u}_1\cdot\frac{\partial P^{(1)}}{\partial \vec{r}_1}+\vec{\omega}_1\cdot\frac{\partial P^{(1)}}{\partial \vec{\omega}_1}-m^{-1}\int\frac{\partial \phi_{12}}{\partial \vec{r}_1}\cdot\frac{\partial P^{(2)}}{\partial \vec{u}_1}d\Gamma_1-m^{-1}\int\frac{\partial \phi_{12}}{\partial \vec{\Omega}_1}\cdot\frac{\partial P^{(2)}}{\partial \vec{\omega}_1}d\Gamma_1$$
$$=-\frac{\partial}{\partial \vec{u}_1}\cdot J^{(1)}_{\vec{u}_1}-\frac{\partial}{\partial \vec{\omega}_1}\cdot J^{(1)}_{\vec{\omega}_1}-\frac{\partial}{\partial \vec{r}_1}\cdot J^{(1)}_{\vec{r}_1}-\frac{\partial}{\partial \vec{\Omega}_1}\cdot J^{(1)}_{\vec{\Omega}_1}, \qquad (3)$$

En donde $P^{(1)}$ y m son la densidad de probabilidad y la masa de una partícula atmosférica asimétrica y $d\Gamma_1 = dr_1 d\omega_1 d\Omega_1$.

Y la ecuación de continuidad *de dos* partículas asimétricas e interactuantes es:

$$\frac{\partial P^{(2)}}{\partial t}+\sum_{i=1}^{2}\vec{u}_i\cdot\frac{\partial P^{(2)}}{\partial \vec{r}_i}+\sum_{i=1}^{2}\vec{\omega}_i\cdot\frac{\partial P^{(2)}}{\partial \vec{\omega}_i}$$
$$-m^{-1}\sum_{i,j=1}^{2}\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \vec{r}_i}\cdot\frac{\partial P^{(2)}}{\partial \vec{u}_i}-m^{-1}\sum_{i,j=1}^{2}\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \vec{\Omega}_i}\cdot\frac{\partial P^{(2)}}{\partial \vec{\omega}_i}=$$
$$-\sum_{i=1}^{2}\frac{\partial}{\partial \vec{u}_i}\cdot J^{(2)}_{\vec{u}_i}-\sum_{i=1}^{2}\frac{\partial}{\partial \vec{\omega}_i}\cdot J^{(2)}_{\vec{\omega}_i}-\sum_{i=1}^{2}\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i}\cdot J^{(2)}_{\vec{r}_i}$$
$$-\sum_{i=1}^{2}\frac{\partial}{\partial \vec{\Omega}_i}\cdot J^{(2)}_{\vec{\Omega}_i}, \qquad (4)$$

Aquí $P^{(2)}$ es la densidad de probabilidad de dos partículas asimétricas.

Estas ecuaciones presentan términos usuales a los de una ecuación de continuidad y contribuciones en interacciones conservativas. En la ecuación (3) el cuarto y quinto término representan las fuerzas en promedio sobre las partículas atmosféricas asimétricas debido a la presencia de otras partículas, mientras que en la ecuación (4) incluye los efectos de las fuerzas directas entre pares de partículas asimétricas. El lado derecho de cada ecuación cuenta con las interacciones disipativas de las partículas con las moléculas del ambiente a través de los flujos de corriente correspondientes. Con este paso, se tienen las ecuaciones para las densidades de probabilidad reducidas $P^{(1)}$ y $P^{(2)}$, en donde los flujos $J^{(i)}_{\vec{u}_i}$, $J^{(i)}_{\vec{\omega}_i}$, $J^{(i)}_{\vec{r}_i}$, y $J^{(i)}_{\vec{\Omega}_i}$ aparecen como funciones desconocidas. Una característica importante de la termodinámica mesoscópica de procesos irreversibles es definir las expresiones para $J^{(1)}_{\vec{u}_1}$, $J^{(2)}_{\vec{u}_i}$, $J^{(1)}_{\vec{\omega}_1}$, $J^{(2)}_{\vec{\omega}_i}$, $J^{(1)}_{\vec{r}_i}$, $J^{(1)}_{\vec{r}_i}$, y $J^{(1)}_{\vec{\Omega}_1}$, $J^{(2)}_{\vec{\Omega}_i}$, las cuales podrían obtenerse considerando la producción de entropía del sistema.

ECUACIONES DE BALANCE DE MASA Y CONSERVACIÓN DE MOMENTO

El propósito en esta sección es determinar un conjunto de ecuaciones hidrodinámicas que describan macroscópicamente la dinámica del fluido de moléculas atmosféricas asimétricas, para simplificar la notación se omite la dependencia en la función de distribución $P^{(i)}$ $i = 1,2$ de las diferentes variables internas del sistema atmosférico $(\vec{r}_i, \vec{\omega}_i, \vec{\Omega}_i, t)$. Para determinar la ley de conservación de la masa se parte de la definición de la densidad de masa $\rho^{(1)} = m\int P^{(1)} d\Gamma_1$ y se encuentra lo siguiente:

$$\frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t} = \nabla_{\vec{r}_1} \cdot \rho^{(1)}\vec{u} - \nabla_{\vec{\Omega}_1} \cdot \rho^{(1)}\vec{\omega} \tag{5}$$

El primer término de la derecha en la expresión (5) es la ecuación de balance de la masa debido a la velocidad lineal $\vec{u}$ y el segundo término aparece como balance de la masa debido a la velocidad angular $\vec{\omega}$.

Para obtener la ley de conservación del momento lineal se debe conocer el comportamiento de $\rho^{(1)}\vec{u}$ en el tiempo. La ecuación para el balance de ímpetu lineal de una partícula es: $\rho^{(1)}\vec{u} = m\int \vec{u}_1 P^{(1)} d\Gamma_1$, derivando con respecto al tiempo esta expresión y con la ayuda de la ecuación (3), la ley de conservación del momento lineal es:

$$\frac{\partial \rho^{(1)}\vec{u}}{\partial t} = -\nabla_{\vec{r}_1} \cdot \overleftrightarrow{P} - \beta_{11}\rho^{(1)}v - \gamma_{11}^{u} v \frac{\nabla T}{T} \tag{6}$$

En donde,

$$\overleftrightarrow{P} = \overleftrightarrow{P}^{k} + \overleftrightarrow{P}^{L} + \overleftrightarrow{P}^{\phi} \tag{7}$$

$\overleftrightarrow{P}$ es el tensor de presiones, el cual contiene los tres términos siguientes: $\overleftrightarrow{P}^{k}$ es el tensor de presiones cinético ideal o componente de energía cinética del tensor de presiones (Felderhof, 1978) el cual es consistente con la expresión obtenida por Felderhof (1978), en donde $\overleftrightarrow{P}^{k} = \int m P^{(1)}(\vec{u}_1 - v)(\vec{u}_1 - v) d\Gamma_1$, v es la velocidad hidrodinámica promedio de la partícula asimétrica; $\overleftrightarrow{P}^{L}$ es el tensor flujo del momento angular; $\overleftrightarrow{P}^{L} = m\int \vec{u}_1 \vec{\omega}_1 \overleftrightarrow{P}^{(1)} d\Gamma_1$ (Ferziger & Kaper, 1972), la función física del tensor de presiones $\overleftrightarrow{P}^{L}$ es proporcionar una contribución cinética del movimiento angular de las partículas, representa una idea de la fuerza a la que está sometido un elemento de superficie en diferentes direcciones alrededor de un punto, también se puede considerar como el negativo del tensor de tensiones, $\overleftrightarrow{P}^{L}$ es análogo al tensor de presiones para el momento lineal; β_{11} es el coeficiente de fricción, $\beta_{11}\rho^{(1)}v$ toma en cuenta el intercambio de momento lineal entre las moléculas asimétricas atmosféricas que se requieran estudiar con otras del medio y $\overleftrightarrow{P}^{\phi}$ representa el tensor de presiones , dado por:

$$\overleftrightarrow{P}^{\phi} = \frac{1}{2}\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \dot{r}_1} \int \frac{\vec{r}_1 \vec{r}_1}{\dot{r}_{12}} P^{(2)}\left(\vec{r}_1 - (1-\alpha)\vec{r}_{12}, \vec{r}_1 + \alpha\vec{r}_{12}, \vec{u}_2, \vec{\omega}_2, \vec{\Omega}_2, t\right) d\alpha\, d\vec{r}_{12}\, d\vec{u}_2\, d\vec{\omega}_2\, d\vec{\Omega} \tag{8}$$

En el último término de la ecuación (6) $\left(\gamma_{11}^{u} v \frac{\nabla T}{T}\right)$, γ_{11}^{u} es el coeficiente de aceleración debido a la velocidad lineal y $T(\vec{r}, \vec{\Omega})$ es la temperatura no uniforme del sistema en función de la posición y la orientación molecular. La ecuación (8) es importante en la caracterización de sistemas constituidos por partículas asimétricas, principalmente en mesofases (McGrother *et al.*, 1996). Para estudiar con mayor profundidad esta expresión se puede utilizar, en un futuro, la relación que existe entre los vectores unitarios orientacionales $\vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2$, la distancia entre los centros de masa de las partículas asimétricas atmosféricas $\vec{r}_{12}$ y la separación de las superficies de contacto $s\hat{s}$ (Allen & Tildesley, 2002), además de tomar el hecho de que el potencial y la densidad de probabilidades son invariantes invariantes ante rotaciones y cambios de posición.

PROPIEDADES DE TRANSPORTE

Enfocando la atención en el régimen difusivo, a partir de la ecuación de balance de momento (6) y para tiempos largos, la movilidad $b_{11} = \beta_{11}^{-1}$, esto introduce una característica para la escala de tiempo, definiendo el régimen inercial en la dinámica de las moléculas atmosféricas, para tiempos tales que $t \gg \beta_{11}^{-1}$ la expresión para el balance de momento (6) se reduce a la siguiente expresión:

$$\nabla_{\vec{r}_1} \cdot \overleftrightarrow{P} = -\beta_{11}\rho^{(1)} v - \gamma_{11}^{\vec{u}} v \frac{\nabla T}{T} \tag{9}$$

Particularmente cuando no existen fuerzas externas en un sistema atmosférico de estudio, $\overleftrightarrow{P}$ se relaciona con la expresión del tensor de presiones $\overleftrightarrow{P} = p\overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{\pi}$, donde p es la traza, $\overleftrightarrow{I}$ es el tensor unitario, $\overleftrightarrow{\pi}$ es la parte viscosa del tensor. En la aproximación de orden cero (i.e. solución en equilibrio), el tensor del flujo momento angular es cero $\overleftrightarrow{P}^{L} = 0$ (Ferziger & Kaper, 1972) al igual que la parte viscosa del tensor $\overleftrightarrow{\pi}$. Mediante estas suposiciones y sustituyendo la densidad de probabilidades de una $P^{(1)}$ y dos partículas $P^{(2)}$ en cada término del tensor de presiones $\overleftrightarrow{P}$ se obtiene la siguiente expresión de la presión que ejercen las moléculas atmosféricas asimétricas sobre otras partículas:

$$p = NKT - \frac{\rho^2}{2kT}\iint \vec{r}_{12}\frac{\partial \phi_{12}}{\partial \vec{r}_{12}} g^{(2)}\left(\vec{r}_{12}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2\right) P^{(1)}\left(\vec{r}_1, \vec{\Omega}_1\right) P^{(1)}\left(\vec{r}_2, \vec{\Omega}_2\right) d\vec{r}_{12}\, d\vec{\Omega}_1\, d\vec{\Omega}_2 \tag{10}$$

En donde $g^{(2)}\left(\vec{r}_{12}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2\right)$ es la función de correlación de pares. Sustituyendo $\overleftrightarrow{P} = p\overleftrightarrow{I}$ en la ecuación (9) y utilizando la definición de densidad de corriente de masa $\vec{J} = \rho\vec{u}_1$ se encuentra la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \vec{J} &= -\overleftrightarrow{b}_c \nabla_{\vec{r}} \cdot \overleftrightarrow{P} - \overleftrightarrow{b}_c \cdot \gamma_{11}^{\vec{u}} \cdot \frac{\nabla T}{T} \\ \overleftrightarrow{J} &= -\overleftrightarrow{D}_c \cdot \nabla_{\vec{r}} \overleftrightarrow{P} - \overleftrightarrow{D}_T \cdot \frac{\nabla T}{T} \end{aligned} \tag{11}$$

En donde;

$$\overleftrightarrow{D}_c = \overleftrightarrow{b}_c kT\left[1 - \rho \iint \vec{r}_{12}\frac{\partial \phi_{12}}{\partial \vec{r}_{12}} g^{(2)} P^{(1)}\left(\vec{\Omega}_1\right) P^{(1)}\left(\vec{\Omega}_2\right) d\vec{r}_{12}\, d\vec{\Omega}_1\, d\vec{\Omega}_2\right] \tag{12}$$

Es el tensor de difusión colectivo, y

$$\overleftrightarrow{D}_T = \overleftrightarrow{b}_c \cdot \gamma \vec{R}_{11} + \overleftrightarrow{b}_c\left[Nk - \frac{\rho^2}{2}\iint \vec{r}_{12}\frac{\partial \phi_{12}}{\partial \vec{r}_{12}} g^{(2)} P^{(1)}\left(\vec{\Omega}_1\right) P^{(1)}\left(\vec{\Omega}_2\right) d\vec{r}_{12}\, d\vec{\Omega}_1\, d\vec{\Omega}_2\right] \tag{13}$$

Es el tensor de difusión térmico. En las expresiones (12) y (13) $\overleftrightarrow{b}_c$ es la movilidad colectiva.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El presente trabajo proporciona el estudio de propiedades de transporte tales como la difusión colectiva y la difusión térmica para un sistema atmosférico, considerando la dinámica de *N*, una y dos partículas atmosféricas asimétricas e interactuantes. Mediante el análisis de la termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio se obtiene una explicación teórica de las ecuaciones de continuidad de tipo Fokker Planck a través de las expresiones (2), (3) y (4), como función no sólo de la posición $\vec{r}_i$ y del tiempo t , sino que también en función de la velocidad angular $\vec{\omega}_i$ y la orientación molecular $\vec{\Omega}_i$ de cada i-ésima partícula. Como perspectiva, la dinámica de este tipo de sistemas atmosféricos puede caracterizarse mediante la determinación de coeficientes fenomenológicos, los cuales se pueden obtener de cada situación en particular, del experimento o de teorías microscópicas. Generalmente los modelos que describen la dispersión de contaminantes en la atmósfera, están basados en las ecuaciones de balance de momento y masa para una mezcla multicomponente de gases.

Tanto la expresión (3) como la (4) permiten describir la dinámica de la capa límite atmosférica para aire no saturado de partículas asimétricas, el modelo puede describir la ecuación de continuidad, las ecuaciones de movimiento y las ecuaciones de transporte para varias variables escalares (Ecuación de la energía térmica, ecuaciones de transporte para vapor de agua, energía cinética turbulenta a través de $K_i^{(2)}$ y la concentración de contaminantes).

Así mismo, el presente trabajo describe el siguiente par de ecuaciones hidrodinámicas, mismas que detallan macroscópicamente la dinámica de un sistema atmosférico constituido por moléculas asimétricas: a) la ecuación de balance de masa (5), tiene dos contribuciones uno debido a la velocidad lineal $\vec{u}$ y el segundo término es nuevo y aparece como balance de la masa debido a la velocidad angular $\vec{\omega}$, b) la ley de conservación del momento lineal, ecuación (6), cuenta con varias contribuciones, un primer término debido al gradiente en el tensor de presiones $\overleftrightarrow{P}$ (tensor de presiones cinético ideal $\overleftrightarrow{P}^k$, tensor flujo del momento angular $\overleftrightarrow{P}^L$ y tensor de presiones potencial $\overleftrightarrow{P}^\phi$), un segundo término que toma en cuenta el intercambio del momento lineal entre las moléculas asimétricas atmosféricas de estudio con otras del medio $\beta_{11}\rho^{(1)}\vec{v}$ y finalmente un término debido al gradiente de temperatura $\gamma_{11}^{N}\vec{v}\frac{\nabla T}{T}$.

En el régimen difusivo a partir de la ecuación de balance de momento (6) y para tiempos largos, se determina la expresión de la presión que ejercen las moléculas atmosféricas asimétricas sobre otras partículas, ecuación (10), el tensor de difusión colectivo, ecuación (12) y el tensor de difusión térmico, ecuación (13). En el caso particular de considerar un fluido atmosférico de partículas simétricas, sin tomar en cuenta la velocidad angular $\vec{\omega}_i$ y la orientación molecular $\vec{\Omega}_i$ de cada i-ésima partícula, se encuentra que $\overleftrightarrow{B}_0$ es la misma expresión desarrollada por Mayorga *et al.* (2002).

Finalmente y de manera natural durante el presente trabajo se llegó a la ecuación de estado asociada a la presión p, dada por la expresión (10), la cual tiene dos contribuciones: a) la primera corresponde a la presión en el régimen infinitamente diluido y tiene la misma forma analítica que la presión de un gas ideal pero corresponde a una ecuación tipo Van´t Hoff, i. e., $p_{id} = \frac{\rho}{m}kT = nRT$, b) la segunda contribución corresponde a la “constante virial” B(T) de la presión osmótica y es igual que el caso de soluciones no ideales; $\frac{p}{kT} = n + n^2 B(n,T) + \cdots$ en donde: $p = NKT - \frac{\rho^2}{2kT}\iint \vec{r}_{12}\frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{r}_{12}} g^{(2)}\left(\vec{r}_{12}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2\right) P^{(1)}\left(\vec{r}_1, \vec{\Omega}_1\right) P^{(1)}\left(\vec{r}_2, \vec{\Omega}_2\right) d\vec{r}_{12} d\vec{\Omega}_1 d\vec{\Omega}_2$.

En general, la expresión (10) es muy importante ya que comúnmente se ha venido estudiando en transiciones de fase de cristales líquidos (mesofases) (McGrother *et al.*, 1996).

CONCLUSIONES

Los resultados del presente trabajo proporcionan el estudio de la difusión colectiva y la difusión térmica de un sistema constituido por partículas atmosféricas asimétricas, los resultados se obtienen considerando la dinámica de *N*, una y dos partículas asimétricas e interactuantes a través de la termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio. Se obtuvo una explicación teórica de las ecuaciones de continuidad en función de la velocidad angular

$\vec{\omega}_i$ y la orientación molecular $\vec{\Omega}_i$ de cada i-ésima partícula asimétrica, de manera interesante se describe la ecuación de balance de masa y la ley de conservación del momento lineal. Mediante este modelo mesoscópico y en un futuro se puede describir la dispersión de contaminantes en la atmósfera, principalmente a través de las ecuaciones de balance de momento y masa de una mezcla multicomponente de gases, de igual manera se puede describir y predecir posteriormente la dinámica de la capa límite atmosférica para aire no saturado de partículas asimétricas. Finalmente de forma natural y adicional durante el cálculo, en el régimen difusivo se obtuvo la expresión de la presión que ejercen las moléculas atmosféricas asimétricas sobre otras partículas, esta ecuación de estado está asociada a la presión p y es la que usualmente se estudia, utiliza y analiza en transiciones de fase de cristales líquidos.

REFERENCIAS

1. Allen, M.P. & Tildesley, D.J. (2002). Computer Simulation of Liquids. Reprinted (2002). Claredon Press, Oxford. 383p.

2. Ambaum, M.H.P. (2010). Thermal Physics of the Atmosphere. First edition. Department of Meteorology, University of Reading. Wiley-Blackwell a John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 203p.

3. Cheng, T.H., Gu, X.F., Yu, T. & Tian, G.L. (2010). The reflection and polarization properties of non-spherical aerosol particles. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 111*, 895-906.

4. De Groot, S.R. & Mazur, P. (1984). Non-equilibrium thermodynamics. Dover, New York. 505p.

5. Felderhof, B.U. (1978). Diffusion of interaction between two spheres. *J. Phys. A: Mathe. Geen., 11*, 929-937.

6. Ferziger, J.H. & Kaper, H.G. (1972). Mathematical Theory of Transport Processes in Gases. 1ª ed. North-Holland, Amsterdam. 579p.

7. García-Colín Scherer, L. & Varela Ham, J.R. (1996); Contaminación Atmosférica. I, II, III, IV y V edición, El Colegio Nacional, México, D.F. 339p.

8. Mayorga, M., Romero-Salazar, L. & Rubí, J.M. (2002). Stochastic model for the dynamics of interacting brownian particles. *Physica A, 307*, 297-314.

9. McGrother, S.C., Williamson, D.C. & Jackson, G. (1996). A re-examination of the phase diagram of hard spherocylinders. *J. Chem. Phys., 104*, 6755-6771.

10. Pérez-Madrid, A., Reguera, D. & Rubí, J.M. (2002). A mesoscopic approach to the slow dynamics of supercooled liquids and colloidal systems. *Journal of Physics: Condensed Matter, 14* (7), 1651-1657.