

# Fenómenos de transporte en sistemas moleculares en régimen de transición\*

Máximo García Sucre<sup>1\*\*</sup>, Germán Urbina Villalba<sup>1</sup>, L.  
Araque Lameda<sup>2</sup> y Rixio Parra<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Física,  
Apartado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela.

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidad de Oriente, Núcleo Sucre. Cumaná, Venezuela.

Recibido: 09-06-99 Aceptado: 30-04-01

## Resumen

El régimen de transición en fenómenos de transporte ocurre cuando el camino libre medio de las moléculas del fluido es comparable a una distancia característica del sistema. Examinaremos algunas características del régimen de transición y discutiremos algunos resultados experimentales en dos casos principalmente: (i) para un gas diluido en el que el camino libre medio es macroscópico, (ii) para un fluido en el que el camino libre medio es microscópico, aunque comparable a la separación entre las superficies del sistema que lo contienen. En particular discutiremos: (j) la variación no monotónica de la viscosidad con la presión de los gases en régimen de transición; (jj) la posición de señales principales de esa variación no monotónica; (jjj) el desplazamiento de esas señales en función del gradiente térmico externo a presión constante; (jv) la posición en presión de esas señales en función de la separación entre las superficies sólidas; (v) la variación de la viscosidad de capas delgadas de líquidos entre placas próximas a nivel atómico en función de la separación entre esas placas. Por último discutiremos los resultados experimentales tanto en base a argumentos cualitativos, así como formales a partir de la ecuación de Boltzmann en la aproximación de tiempo de relajación.

**Palabras clave:** Fluidos; películas delgadas; régimen de transición; viscosidad.

## Transport phenomena in molecular systems in the transition regime

### Abstract

In Transport Phenomena the Transition Regime occurs when the mean free path of the molecules of the Fluid is comparable to a characteristic length of the system. We will examine here some characteristics of the Transition Regime and discuss some experimental results for two main cases: (i) for a diluted gas in which the mean free path is macroscopic, (ii) for a Fluid in which the mean free path is microscopic but still comparable to the separation length between the surfaces of the confining system. In particular we will discuss: (j) the non-monotonic variation of the viscosity with the gas pressure in the Transition Regime; (jj) the position of the main

\* Trabajo presentado en el Primer Congreso Venezolano de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida, del 7 al 12 de diciembre de 1997.

\*\* Autor para la correspondencia.

signals of that non monotonic variation; (jii) the displacement of such signals as a function of an external thermal gradient at constant pressure; (jv) the position in pressure of those signals as a function of the separation between the solid confining surfaces; (jv) the variation of the viscosity of thin liquid films between parallel plates separated by atomic distances. Finally, we will discuss the experimental results based in qualitative and formal arguments starting from the Boltzmann equation under the time relaxation approximation.

**Key words:** Fluids; thin films; transition regime; Viscosity.

## 1. Introducción

Los fenómenos de transporte en sistemas macroscópicos ocurren cuando éstos se encuentran fuera del equilibrio por la acción de una fuerza externa. El transporte de una cierta magnitud física ocurre precisamente como una tendencia a reestablecer el equilibrio mientras prosigue la aplicación de la fuerza externa. La viscosidad, por ejemplo, es una propiedad macroscópica asociada al transporte de momentum cuando sobre un sistema macroscópico se aplica una fuerza externa de cizallamiento. La conductividad térmica es la correspondiente propiedad asociada al transporte de calor cuando sobre el sistema se aplica un gradiente de temperatura. La difusión ocurre cuando se aplica un gradiente de concentración y la conductividad eléctrica cuando se aplica potencial eléctrico. Las propiedades de transporte tienen características generales que comparten. Así, esencialmente los mismos esquemas formales que se usan para gases diluidos, puedan ser utilizados en la descripción de procesos de transporte en los sólidos, de los electrones de conducción considerados como un gas de electrones, o de fonones, o de magnones, según el caso.

Aquí haremos énfasis en las propiedades de transporte de momentum y de calor en fluidos en régimen de transición. Este régimen ocurre cuando el camino libre de las moléculas del fluido es comparable a una dimensión lineal característica del sistema. Se trata así de un régimen en el que las moléculas del fluido chocan entre sí con una frecuencia comparable a lo que lo hacen con las paredes del recipiente, de lo cual puede

esperarse una importancia especial de las condiciones de contorno entre las superficies sólidas y el fluido.

Los modelos teóricos de los fenómenos de transporte pueden clasificarse en dos clases: Aquella formada por tratamientos analíticos del problema, a partir, sea de la ecuación de Boltzmann, con diversos grados de aproximación (1-8), o del formalismo de Green y Kubo (9). Y otra clase constituida por diversos abordajes numéricos a partir del método de la dinámica molecular (10, 11). Cada una de estas dos clases de modelos tiene ventajas. La primera, más apropiada para atribuir un significado físico claro a las variables físicas pertinentes de los fenómenos de transporte y la segunda, para el desarrollo de nuevas técnicas computacionales que permitan una mayor precisión en la descripción de esas variables (12-15). Estas dos clases, son, pues, complementarias.

En la próxima sección haremos una descripción de diversos modelos intuitivos del transporte de momentum en fluidos de Couette para diversas situaciones físicas. Primero consideraremos el llamado régimen de Knudsen (4) en el cual un gas entre dos placas paralelas tiene un grado de dilución tal que el camino libre medio  $\ell$  de las moléculas del gas puede ser considerablemente mayor que la distancia  $L$  entre las placas sólidas. Luego consideraremos el caso de un gas en régimen de transición, el cual ocurre cuando  $\ell \leq L$  y del que nos ocuparemos más en detalle. Y por el último del régimen continuo que ocurre cuando  $\ell \ll L$ . La generalización de estos modelos intuitivos al caso de otras propiedades de transporte es inmediata (16).

En la Sección 3 discutiremos un modelo más elaborado del régimen de transición a partir de la ecuación de Boltzmann en la aproximación de tiempo de relajación (8, 17, 18). En Sección 4 discutiremos algunos resultados experimentales de la viscosidad de gases en régimen de transición, así como una interpretación en términos de los modelos intuitivos de la Sección 2 y los más elaborados de la Sección 3. Nos referiremos en particular a la variación de la viscosidad en función de la presión a temperatura constante (19, 20), y a la variación de la viscosidad con el gradiente de temperatura a presión y temperatura promedio constante (20). En la Sección 5 discutiremos la aplicación del modelo de la Sección 3 al caso de capas delgadas de líquidos entre placas próximas a nivel atómico en función de la separación entre las placas. Estos sistemas son tales que a pesar de ser el camino libre medio  $\ell$  de las moléculas del fluido microscópico, la distancia  $L$  entre placas también lo es, de manera que podamos tener,  $\ell \leq L$ , lo cual corresponde a un caso de líquido en régimen de transición (21-24). La viscosidad de estos sistemas ha sido medida recientemente, con el sorprendente resultado de presentar variaciones de varios órdenes de magnitud de la misma en función de la separación entre las superficies sólidas (21-22). Se discuten finalmente estos resultados experimentales en el marco de los modelos discutidos en las secciones 2 y 3 (24).

## 2. Modelos intuitivos de los fenómenos de transporte

Consideremos un gas entre dos placas paralelas infinitas separadas por una distancia  $L$  y en movimiento relativo con velocidad uniforme. Escojamos la coordenada  $z$  perpendicular a las placas paralelas, y la coordenada  $x$  en la dirección de su velocidad relativa. Entonces la fuerza promedio por unidad de área que actúa sobre un plano paralelo a las placas sólidas que pase por un punto de coordenada  $z$  entre los valores  $z=0$

y  $z=L$ , viene dada por la expresión aproximada (16):

$$P_{zx} \approx \frac{1}{6} n \bar{v} m [u_x(z-\ell) - u_x(z+\ell)] \quad [1]$$

donde  $n$  es el número de moléculas del gas por unidad de volumen,  $\bar{v}$  la velocidad promedio de las moléculas y  $u_x(z)$  la velocidad del fluido en la dirección  $x$  y en el plano correspondiente a  $z$ . Es claro que  $n\bar{v}$  tiene dimensión de flujo y  $(1/6)n\bar{v}$  da aproximadamente el número de moléculas que atraviesa un plano perpendicular al eje  $z$  por unidad de área y de tiempo en el sentido positivo del eje  $z$ . Por lo tanto, la ecuación [1] da el transporte neto de momentum por unidad de área y de tiempo a través de un plano paralelo a las placas sólidas que pasa por la coordenada  $z$ . Esta expresión se basa en la aproximación según la cual las moléculas que se encuentran por debajo del plano  $z$ , en promedio tuvieron su última colisión a un camino libre medio  $\ell$  por debajo del plano  $z$ ; y las moléculas que se encuentran por encima de este plano en promedio tuvieron su última colisión a una distancia  $\ell$  por encima del plano  $z$ . Además, se supone que en estas últimas colisiones adquirieron en promedio las velocidades  $u_x(z-\ell)$  y  $u_x(z+\ell)$ , respectivamente.

Veremos inmediatamente que, a pesar de su simplicidad, la ecuación [1] describe rasgos esenciales de la viscosidad de gases en régimen tan dispares como el de Knudsen, el de transición y el continuo. En

el régimen de Knudsen ( $\ell \gg L$ ) las moléculas del gas viajan de una superficie sólida a la otra prácticamente sin sufrir ninguna colisión. Así que en primera aproximación podemos tomar a  $u_x(z-\ell)$  y  $u_x(z+\ell)$  en la ecuación [1] como las velocidades  $u_0$  y  $u_L$  en las placas sólidas, lo cual nos permite escribir

$$P_{zx} \approx -\frac{1}{6} n \bar{v} m L \frac{\Delta u}{L} \quad [2]$$

donde  $\Delta u = u_L - u_0$ . Esta expresión corresponde así a un coeficiente de viscosidad  $\eta = (1/6)n\bar{v}mL$  que decae a cero cuando  $n \rightarrow 0$ . En el caso del régimen continuo el argumento habitual  $\ell$  consiste en hacer un desarrollo en serie de  $u_x(z \pm \ell)$ , lo cual, hasta primer orden en  $\ell$ , nos permite inmediatamente escribir a partir de la ecuación [1]:

$$P_{zx} \approx -\frac{1}{3}n\bar{v}m\ell \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad [3]$$

Esta expresión corresponde al habitual coeficiente de viscosidad  $\approx (1/3)n\bar{v}m\ell$  que resulta independiente de la densidad  $n$  ya que  $\ell \propto 1/n$ .

En el régimen de transición no es lícito tener sólo en cuenta los términos del desarrollo de  $u_x(z \pm \ell)$  hasta primer orden en  $\ell$ . Como los términos de potencias pares en  $\ell$  se cancelan en la ecuación, [1] hay que por lo menos ir hasta tercer orden en  $\ell$ . Si esto se hace es inmediato ver a partir de la ecuación [1], que hasta tercer orden en  $\ell$  tenemos (7, 8):

$$P_{zx} \approx -\frac{1}{3}n\bar{v}m\ell \frac{\partial u_x}{\partial z} - \frac{1}{18}n\bar{v}m\ell^3 \frac{\partial^3 u}{\partial z^3} \quad [4]$$

en donde  $P_{zx}$  es independiente de las coordenadas para que no haya aceleración de una capa de fluido con respecto a otra. La integración de la ecuación [4] requiere que especifiquemos las condiciones de contorno para  $u_x(z)$  y  $\partial u_x/\partial z$ . El término en  $\ell^3$ , puede entonces introducir una dependencia en la densidad de la viscosidad efectiva (7, 8). De hecho, modelos más elaborados para el cálculo de  $P_{zx}$  dan resultados similares a la ecuación [4] excepto los factores numéricos de los coeficientes de  $\partial u_x/\partial z$  y  $\partial^3 u_x/\partial z^3$  (7, 8). Por ejemplo, la ecuación de Boltzmann en la aproximación de tiempo de relajación, hasta tercer orden en el tiempo de colisión da una expresión como la ecuación [4] pero en lugar del factor numérico  $1/18$  del segundo término aparece  $1/3$  (7, 8).

La integración de la ecuación [3], apropiada para el régimen continuo, sólo permi-

te el valor  $\Delta u/L$  como condición de contorno para  $\partial u_x/\partial z$ . La ecuación [4], en cambio, permite una completa flexibilidad en la condición de contorno de  $\partial u_x/\partial z$ . Esto corresponde a una descripción más realista de la situación física, ya que tanto el valor de  $u_x$  como el de  $\partial u_x/\partial z$ , en la inmediata proximidad de las superficies sólidas, debe depender de las propiedades físicas y químicas de estas superficies, o más precisamente de los potenciales de interacción de las moléculas del gas entre sí y con los átomos de las superficies.

Existe un argumento muy simple que conduce a una expresión para  $P_{zx}$  que reproduce los rasgos cualitativos correctos de las expresiones [2], [3] y [4] con la ventaja adicional de permitir flexibilidad en los valores de  $\partial u_x/\partial z$  en la vecindad de las superficies sólidas (17). Dicho argumento pone el énfasis en que  $P_{zx}$  debe ser independiente de las coordenadas para un flujo laminar. Por lo tanto, en la expresión [1] la diferencia entre  $u_x(z - \ell)$  y  $u_x(z + \ell)$  debe ser independiente de  $z$ . Esto sólo ocurre cuando  $u_x(z)$  es una combinación lineal de una función periódica en  $z$  con período  $2\ell$  y un término lineal en  $z$ . La función más simple que cumple con esta condición es (17):

$$u_x(z) = A(n)\text{sen} \frac{\pi z}{\ell} + B(n) \cos \frac{\pi z}{\ell} + C(n)z + D(n) \quad [5]$$

donde los coeficientes A, B, C y D pueden depender de la densidad  $n$ . Es inmediato ver que si  $u_x(z)$  es lineal en  $z$  ( $A(n) = B(n) = 0$ ), de la ecuación [1] se obtiene la ecuación [3] con  $C(n) = \Delta u/L$  y  $D(n) = u_0$ . En este caso, la dependencia en la densidad de C y D daría cuenta de la dependencia en  $n$  de los llamados factores de resbalamiento del fluido sobre las superficies sólidas (4). Ahora bien, sólo la expresión completa para  $u_x(z)$  dada en la ecuación [5] tiene la flexibilidad suficiente como para tener en cuenta condiciones de borde para  $\partial u_x/\partial z$  diferentes  $\Delta u/L$ . Es fácil obtener a partir de la ecuación [5] y las condiciones de borde  $u_x(0) = u_0$ ,  $u_x(L) = u_L$ ,  $(\partial u_x/\partial z)_{z=0} = a_0$  y  $(\partial u_x/\partial z)_{z=L} = a_L$ , la expresión (17):

$$P_{zx} = -\eta \left[ \frac{1 - \frac{\ell(a_0 + a_L)}{\Delta u \pi} \tan \frac{\pi L}{2\ell}}{1 - \frac{2\ell}{\pi L} \tan \frac{\pi L}{2\ell}} \right] \frac{\Delta u}{L} \quad [6]$$

En ésta vemos que la componente  $P_{zx}$  del tensor de esfuerzos oscila con el camino libre medio  $\ell$ , y por lo tanto con la densidad  $n \approx 1/\sqrt{2\sigma\ell}$ , donde  $\sigma$  es la sección eficaz efectiva de las moléculas del gas, cuando  $(a_0 + a_L) \neq 2\Delta u/L$ . En cambio, si  $a_0 = a_L = \Delta u/L$  es inmediato ver que la ecuación [6] se reduce a la ecuación [3]. Más interesante es que aún cuando  $(a_0 + a_L) \neq 2\Delta u/L$ , la ecuación [6] se reduce a la ecuación [3] en el límite del régimen continuo  $\ell \rightarrow 0$  (8, 17). Lo cual quiere decir que la ecuación [6] cubre el caso del régimen continuo sin la restricción  $a_0 = a_L = \Delta u/L$ . Si, por otro lado, tenemos en cuenta que el camino libre medio no puede tomar valores arbitrariamente grandes dado un valor fijo finito  $L$  para la separación entre las placas sólidas (16), lo cual conduce al valor corregido  $\ell_c$  para el camino libre medio (16):

$$\ell_c = \frac{\ell L}{\ell + L} \quad [7]$$

entonces la ecuación [6] tiende a cero cuando  $n \rightarrow 0$ . Para verlo basta darse cuenta que el coeficiente de viscosidad  $\eta$  que aparece como factor en la ecuación [6] tiende a  $(1/3)nm\bar{v}L \rightarrow 0$  cuando  $n \rightarrow 0$ , y que el factor oscilante entre corchetes tiende a  $(a_0 + a_L)/(2\Delta u/L)$  cuando  $\ell \rightarrow \infty$ , una vez que se sustituye  $\ell$  por  $\ell_c$ . Esto nos da la expresión

$$P_{zx} \approx -\frac{1}{3}nm\bar{v}L \left( \frac{a_0 + a_L}{2 \frac{\Delta u}{L}} \right) \frac{\Delta u}{L} \quad [8]$$

para el régimen de Knudsen extendida al caso en que las condiciones de borde para  $\partial u_x/\partial z$  difieran de  $\Delta u/L$ . Nótese que para  $a_0 = a_L = \Delta u/L$  la ecuación [8] se reduce justamente a la ecuación [3] cuando en esta se sustituye  $\ell$  por  $\ell_c$  y se busca el límite  $\ell \rightarrow \infty$ . El factor entre paréntesis del lado derecho de la ecuación [8] puede interpretarse como un factor correctivo debido a la curvatura que puede presentar el perfil de la velocidad del fluido en la vecindad de las superficies sólidas. Por otro lado, la ecuación [8] se diferencia de la ecuación [2] en el factor numérico  $1/3$  en lugar de  $1/6$ , además del factor  $(a_0 + a_L)/(2\Delta u/L)$  que tiene en cuenta la curvatura del perfil de velocidades cerca de los bordes. Recuérdese que la ecuación [2] se obtiene de la ecuación [1] haciendo la aproximación cruda de substituir  $u_x(z-\ell)$  y  $u_x(z+\ell)$  por las velocidades  $u_0$  y  $u_L$  del fluido en la vecindad de las superficies sólidas. Por otro lado, ambas expresiones reproducen correctamente el hecho de que  $P_{zx} \rightarrow 0$  cuando  $n \rightarrow 0$ .

Así, la ecuación [6], con la substitución  $\ell \rightarrow \ell_c$ , tiene la propiedad de interpolar razonablemente la viscosidad efectiva desde el régimen de Knudsen hasta el continuo. En cuanto al régimen de transición, intermedio entre los dos anteriores, veremos en la próxima sección que un modelo más elaborado para el cálculo de  $P_{zx}$ , a partir de la ecuación de Boltzmann en la aproximación de tiempo de relajación, incluyendo términos hasta tercer orden en el tiempo de colisión, da una expresión como la ecuación [6] en la que se substituye el argumento de las funciones tangentes por  $L/2\ell$  en lugar de  $\pi L/2\ell$ . Por lo tanto, ambas expresiones dan una viscosidad efectiva en el régimen de transición que oscila con la densidad ( $n \propto 1/\ell$ ), aunque el paso de esas oscilaciones difiera por un factor de  $\pi$ . Tal diferencia se puede esperar entre modelos de tan diverso grado de elaboración. El que da lugar a la ecuación [6] parte únicamente de una expresión intuitiva para  $P_{zx}$  y de la propiedad que  $P_{zx}$  debe ser independiente de las coordenadas si no hay ace-

lación en y entre las capas de fluido. En la próxima sección discutiremos algunos resultados experimentales correspondientes al régimen de transición que están en buen acuerdo cualitativo con la oscilación de la viscosidad efectiva en función de la densidad predicha por la ecuación [6].

Otras propiedades de transporte, como las de calor y de masa, pueden ser analizadas siguiendo el mismo análisis hecho arriba para el transporte de momentum.

En el caso del transporte de calor, el punto de partida análogo a la ecuación [1] es

$$Q_z \approx \frac{1}{6} n \bar{v} [\bar{\varepsilon}(z - \ell) - \bar{\varepsilon}(z + \ell)] \quad [9]$$

donde  $Q_z$  es flujo neto de energía a través del plano que pasa por  $z$  y es paralelo a las placas entre las cuales se establece el gradiente de temperatura, y  $\bar{\varepsilon}$  es la energía promedio de una molécula. De la ecuación [9] y la condición de estabilidad de acuerdo a la cual  $Q_z$  debe ser independiente de  $z$ , se llega a una expresión para  $Q_z$  análoga a la ecuación [6], si se hace la aproximación de que el calor específico del gas sea independiente de la temperatura. El paso de las oscilaciones de  $Q_z$  en función de la densidad que se pueden esperar para el régimen de transición es el mismo que el correspondiente a  $P_{zx}$ . En este caso, las condiciones de contorno se refieren a los valores de la temperatura  $T(z)$  y  $\partial T / \partial z$ , en la vecindad de las superficies sólidas. Debido a la diferencia existente en la manera cómo a nivel molecular se transmite momentum y energía, las condiciones apropiadas para obtener oscilaciones de  $P_{zx}$  pueden no ser las mismas que llevan a la aparición de las oscilaciones de  $Q_z$ . A nuestro conocimiento, estas últimas no han sido observadas experimentalmente, probablemente también por la manera como se explora la región del régimen de transición, tanto por la zona en densidades considerada, como por la separación en densidad de los diversos valores de ésta en

los que se mide  $Q_z$  (17). Por último, el comportamiento de  $Q_z$  en función de la densidad en el régimen de transición podría ser diferente al de  $P_{zx}$  debido a una dependencia del calor específico del gas en la capa inmediatamente próxima a las superficies sólidas. Si este es el caso, en la expresión de  $Q_z$  aparecerían términos no lineales en  $\partial T / \partial z$ , y ya no sería una expresión análoga a la ecuación [6] la que nos daría  $Q_z$  en función de la densidad  $n$  (17).

Un análisis similar puede hacerse en el caso de la autodifusión en gases diluidos. La ecuación análoga a la ecuación [1] es en este caso:

$$J_z \approx \frac{1}{6} \bar{v} [n_1(z + \ell) - n_1(z - \ell)] \quad [10]$$

donde  $J_z$  es el número de moléculas marcadas que cruzan por unidad de área y unidad de tiempo en la dirección  $+z$ , el plano que pasa por  $z$  y es paralelo a las dos superficies entre las cuales se crea el gradiente de concentración de moléculas marcadas. La cantidad  $n_1$  es el número de moléculas marcadas por unidad de volumen. Las condiciones de contorno para  $n_1$  y  $\partial n_1 / \partial z$  que dan lugar a oscilaciones de  $J_z$  con la densidad no se obtienen en las mismas condiciones físicas que en el caso de  $P_{zx}$  y  $Q_z$  (17). En nuestro conocimiento no se han hecho mediciones experimentales de  $J_z$  en el régimen de transición.

### 3. Cálculo de la viscosidad de un gas por el método de la integral de camino

La función de distribución  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ , dependiente del vector posición  $\vec{r}$  en un pequeño volumen en donde se mide el número promedio de moléculas con velocidades entre  $\vec{v}$  y  $\vec{v} + d\vec{v}$  y en el tiempo  $t$ , satisface de acuerdo al método de la integral de camino la expresión (16):

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \int_0^{\infty} f^{(0)}(\vec{r}_0, \vec{v}_0, t-t') \exp\left(-\int_{t-t'}^t \frac{ds}{\tau(s)}\right) \quad [11]$$

donde  $\vec{r}_0 = \vec{r}(t-t')$ ,  $\vec{v}_0 = \vec{v}(t-t')$  y  $\tau(s)$  es el tiempo promedio entre colisiones en el tiempo  $s$ . La función de distribución  $f^{(0)}$  es Maxwelliana y el lado derecho de la ecuación [11] se puede interpretar como la suma de todas las contribuciones de las moléculas que chocan en un instante  $t-t'$  anterior a  $t$ , y que luego viajan libremente hasta llegar al pequeño volumen del espacio de fases correspondiente a  $\vec{r}$  y  $\vec{v}$ . Si todos los instantes anteriores a  $t$  son tenidos en cuenta del lado derecho de la ecuación [11], entonces del lado izquierdo tendremos el número promedio de moléculas en el pequeño volumen del espacio de fases correspondiente a  $\vec{r}$  y  $\vec{v}$ , en el instante  $t$ , que es precisamente la definición de  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ . En esta interpretación se supone que las moléculas al sufrir una colisión pueden ser descritas estadísticamente por una distribución de equilibrio  $f^{(0)}$ . Nótese, además, que  $f^{(0)}$  viene multiplicada del lado derecho de la ecuación [11] por un factor que es la probabilidad de que las moléculas viajen libremente entre  $t-t'$  y  $t$ , una vez que han sufrido una colisión en  $t-t'$ .

Si expresamos  $f^{(0)}$  en términos de la velocidad  $\vec{U}$  de las moléculas una vez sustraída la velocidad del fluido que es inducida por la fuerza externa de cizallamiento, tenemos:

$$f^{(0)}(\vec{U}) = n \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2KT} \vec{U}^2\right) \quad [12]$$

donde  $\vec{U} = (U_x, U_z, U_z) = \vec{V} - (u_x, 0, 0)$ , siendo  $\vec{V}$  el vector velocidad de las moléculas en el referencial del laboratorio y  $u_x$  la velocidad del fluido. Para un fluido entre dos placas paralelas como el descrito en la sección 2, la velocidad del fluido  $u_x$  dependerá de la coordenada  $z$ . Si, por ejemplo, además le aplicamos un gradiente térmico entre esas dos placas, entonces también la densidad  $n$  y la temperatura  $T$  dependerán de  $z$  en la

ecuación [12], en la aproximación de equilibrio local (8).

Iterando la integración por partes de la ecuación [11] y haciendo uso de la relación  $d/dt \int_{t_0}^t f(s) ds = f(t)$  se obtiene (8, 18):

$$\begin{aligned} f &= f^{(0)} + \tau(t-t') \frac{df^{(0)}}{dt'} \Big|_{t'=0} + \\ &\tau(t-t') \frac{d}{dt'} \left( \tau(t-t') \frac{df^{(0)}}{dt'} \right) \Big|_{t'=0} + \\ &\tau(t-t') \frac{d}{dt'} \left[ \tau(t-t') \frac{d}{dt'} \left( \tau(t-t') \frac{df^{(0)}}{dt'} \right) \right] \Big|_{t'=0} + \dots \end{aligned} \quad [13]$$

Con esta función de distribución  $f$  podemos calcular  $P_{zx}$  hasta tercer orden en el tiempo de colisión, a partir de la expresión

$$P_{zx} = m \int d^3U f U_x U_z \quad [14]$$

Los detalles del cálculo de los diversos términos que aparecen cuando se substituye la función de distribución  $f$  dada por la ecuación [13] en la ecuación [14] aparecen en las referencias (8, 20).

Cuando además de un gradiente de velocidades, se le aplica al sistema un gradiente térmico, se obtiene para  $P_{zx}$  una expresión de la forma (8):

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} - \phi \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} - \gamma \frac{\partial^3 u_x}{\partial z^3} \quad [15]$$

donde la aparición del término en derivada segunda de la velocidad del fluido ocurre por la disminución de la simetría del sistema al aplicar un gradiente térmico. Diversas expresiones para los coeficientes  $\eta$ ,  $\phi$  y  $\gamma$  han sido obtenidos dependiendo de las hipótesis que se hagan sobre el perfil de la distribución de temperaturas en un gas en equilibrio térmico local (8). Cuando el gradiente térmico tiende a cero entonces  $\phi \rightarrow 0$  y se llega a

una expresión del tipo de la ecuación [4] de la sección 2:

$$P_{zx} = -\frac{1}{3}nm\bar{v}\ell \frac{\partial u_x}{\partial z} - \frac{1}{3}nm\bar{v}\ell^3 \frac{\partial^3 u_x}{\partial z^3} \quad [16]$$

Como ya mencionamos, las ecuaciones [4] y [16] difieren en el factor numérico del segundo término del lado derecho de la ecuación, de tal forma que ahora el término de orden  $\ell^3$  tiene un coeficiente seis veces mayor que en el primer caso.

Si resolvemos la ecuación [16] como una ecuación diferencial en términos de  $u_x$ , con  $P_{zx}$  independiente de las coordenadas, y las mismas condiciones de contorno para  $u_x$  y  $\partial u_x / \partial z$  consideradas en la sección 2, obtenemos una expresión para  $P_{zx}$  en términos del camino libre medio idéntica a la ecuación [6], excepto que el argumento de las funciones tangentes que allí aparecen ahora no tienen el factor  $\pi$ . Es fácil demostrar que la mencionada expresión para  $P_{zx}$  presenta variaciones rápidas en función de la densidad en regiones bien definidas, y éstas están separadas por un intervalo en densidad que cumple con la ecuación (8, 27):

$$\Delta n = \frac{1}{(4/3\pi^3)^{1/2} L \sigma} \quad [17]$$

donde  $L$  es la separación entre las placas  $\sigma$  y la sección eficaz efectiva de colisión entre las moléculas del fluido. Nótese en esta expresión que dada la separación  $L$  entre las placas, la cual queda fija una vez escogido el viscosímetro para hacer las mediciones, a su vez la separación  $\Delta n$  en densidad entre las regiones queda fija una vez escogido el gas cuya viscosidad efectiva deseamos medir. Por lo tanto, cuando consideramos el mismo gas y diferentes viscosímetros, correspondientes digamos a  $L$  y  $L'$ , entonces de la ecuación [17] se tiene que los correspondientes  $\Delta n$  y  $\Delta n'$  deberían estar relacionados de acuerdo a la expresión simple (17, 19):

$$\frac{\Delta n'}{\Delta n} = \frac{L}{L'} \quad [18]$$

Veremos en la próxima sección, en la que discutiremos algunos resultados experimentales de la medición de  $P_{zx}$  vs  $n$  para un gas de helio en el régimen de transición, con viscosímetros que difieren en  $L$ , que la relación [18] se cumple con una buena aproximación (17, 19). También veremos que cuando consideramos diferentes gases (en nuestro caso, He, Ar,  $N_2$  y  $CO_2$ ) en mediciones con un mismo viscosímetro, entonces las separaciones en densidad  $n$  encontradas en el régimen de transición corresponden con buena aproximación a las secciones eficaces efectivas de esos gases de acuerdo a la ecuación [17] (27).

Por último, en la misma sección 4 discutiremos algunos resultados experimentales que han aparecido en la literatura de mediciones de  $P_{zx}$  en sistemas de películas delgadas de líquidos en experimentos en los que se varía de forma continua la separación  $L$  entre las placas sólidas (21, 23). De la expresión para  $P_{zx}$  del tipo de la ecuación [6] con los argumentos de las funciones tangentes corregidos como ya mencionamos, se puede ver que las regiones de variación rápida de  $P_{zx}$  en función de  $\Delta L$  están separadas por la cantidad  $\Delta L$  dada por la ecuación (24):

$$\Delta L = \frac{1}{(4/3\pi^3)^{1/2} n \sigma} \quad [19]$$

donde  $n$  es la densidad del líquido que ahora permanece constante (en la medida que no sea afectada por efectos de ordenamiento producidos por las paredes sólidas, ahora separadas por distancias a la escala molecular).

Mencionaremos finalmente un desarrollo similar al expuesto más arriba para el caso de un fluido entre placas cilíndricas concéntricas (18). En el caso de velocidades angulares pequeñas se obtiene una expresión para  $P_{\rho\phi}$ , donde  $\rho$  y  $\phi$  son respectivamente las coordenadas cilíndricas radial y



angular, que también oscila en función de la densidad. Y lo hace de tal manera que aunque existe una variación apreciable entre  $P_{\rho\phi}$  y  $P_{zx}$ , las regiones de variación rápida de  $P_{\rho\phi}$  con  $n$  están separadas por un  $\Delta n$  que satisface una ecuación análoga a la ecuación [17] (18). De igual manera existe una ecuación análoga a la ecuación [19] para el caso de un fluido confinado a una geometría cilíndrica.

#### 4. Resultados experimentales de la medición de la viscosidad efectiva de fluidos en régimen de transición

Evidencia experimental del comportamiento oscilatorio de la viscosidad efectiva en función de la densidad de gases en régimen de transición, ha sido reportada en artículos previos (7, 19, 20, 25, 26). De la separación  $\Delta n$  en densidad entre las regiones de variación rápida y no monotónica de la viscosidad, ha podido hacerse a partir de la ecuación [17] una determinación independiente de las secciones eficaces efectivas de colisión de He, Ar,  $N_2$  y  $CO_2$  (26).

En la referencia 7 se reportan mediciones con un viscosímetro de geometría cilíndrica correspondiente a  $L = 5$  cm para un gas de helio a  $T = 294,1 \pm 0,2$  K. De la separación  $\Delta n$  entre las regiones de variación rápida de la viscosidad en función de la densidad se obtuvo, de una relación como la ecuación [17], una sección eficaz efectiva para el helio de  $\sigma_{He} = (2,45 \pm 0,3) \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>, lo cual da para el diámetro atómico del helio el valor  $d_{He} = (2,79 \pm 0,3) \times 10^{-8}$  cm. Este valor es a comparar con los valores obtenidos por otros métodos experimentales como son  $d_{tc} = 2,30 \times 10^{-8}$  cm,  $d_v = 1,90 \times 10^{-8}$  cm,  $d_{vw} = 2,65 \times 10^{-8}$  cm, correspondientes a mediciones de conductividad térmica de un gas en régimen continuo, volumen excluido de Van der Waals y viscosidad de un gas en régimen continuo. Así, la medición de  $d_{He}$  a partir de la separación  $n$  entre las oscilaciones de la viscosidad efectiva de un gas en régimen de

transición está en buen acuerdo con la medición  $d_{vw}$  por volumen excluido de Van der Waals. De hecho, cae más cerca de ésta que las mediciones correspondientes a  $d_{tc}$  y  $d_v$ . Estas variaciones se deben en parte a la dependencia de la sección eficaz efectiva del tipo de proceso de colisión predominante en la determinación de la cantidad física medida. La sección eficaz también depende de la temperatura y de la densidad del fluido (16).

En la referencia 26 se reportaron mediciones para gases de He,  $N_2$ , Ar y  $CO_2$  en régimen de transición. Las medidas fueron hechas con un viscosímetro con una concha móvil cilíndrica a una distancia radial  $L_1 = 4,0 \pm 0,1$  cm de una superficie cilíndrica interna, y una distancia radial  $L_2 = 18,6 \pm 0,1$  cm de una superficie cilíndrica externa (26). De acuerdo al modelo expuesto en la sección 3, cabría esperar dos tipos de oscilaciones de la viscosidad efectiva en función de la densidad. Oscilaciones que difieren en la cantidad  $\Delta n$  que separa las regiones de variación rápida de la viscosidad efectiva, de acuerdo a la ecuación [17]. Para extraer de los resultados experimentales la información correspondiente a cada una de estas oscilaciones, se hizo un análisis de Fourier de la señal experimental en función de la densidad. De los picos de Fourier, se pudo extraer la información contenida en la Tabla 1 (26). En esta se puede ver un mejor acuerdo entre el diámetro molecular determinado a partir del  $\Delta n$  correspondiente a  $L_1 = 18,6 \pm 0,1$  cm que el correspondiente a  $L_2 = 4,0 \pm 0,1$  cm, y los diámetros determinados, por los métodos de medida de la viscosidad en régimen continuo (Visc. Cont.), de volumen excluido de Van der Waals (V.W.) y de conductividad térmica (Cond. Ter.) que aparecen en la Tabla 1. El acuerdo entre los valores promedio del diámetro a partir del  $\Delta n$  correspondiente a  $L_1 = 18,6 \pm 0,1$  cm y los otros métodos ilustrados en la Tabla 1 es bastante bueno, aunque los errores son grandes. Por otro lado, el orden en que aparecen los diámetros  $d_{He} < d_{Ar} < d_{N_2} < d_{CO_2}$  determinados de los  $\Delta n$  experimentales y la ecuación [17], es el co-

Tabla 1

L (cm)		$\Delta n$ ( $10^{+14} \text{cm}^{-3}$ )	$\sigma$ ( $10^{-16} \text{cm}^2$ )	d ( $10^{-8} \text{cm}$ )	d por otros métodos ( $10^{-8} \text{cm}$ )		
					Visc. Cont.	V.W.	Cond. Ter.
He	18,6	1,640±0,39	15,7±3,7	2,24±0,51	1,90	2,65	2,30
	3,98	5,211±0,43	23,2±6,9	2,72±0,75			
Ar	18,6	1,10±0,15	23,6±3,3	2,74±0,37	2,88	2,94	2,86
	3,98	2,66±0,91	42,4±15,0	3,67±1,17			
N <sub>2</sub>	18,6	1,07±0,17	24,3±3,9	2,78±0,44	3,15	3,15	3,53
	3,98	2,47±0,48	49,0±9,5	3,94±0,76			
CO <sub>2</sub>	18,6	0,84±0,12	30,8±4,4	3,13±0,45	3,34	3,23	3,40
	3,98	2,33±0,60	52,0±13,4	4,06±1,05			

Separación n entre las regiones de densidad n donde la viscosidad efectiva varía rápidamente con n para los gases de He, Ar, N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. La viscosidad es medida con un viscosímetro al cual corresponden dos distancias  $L_1 = 4,0 \pm 0,1$  cm y  $L_2 = 18,6 \pm 0,1$  cm entre la superficie móvil y las superficies fijas. Se dan las secciones eficaces de colisión calculadas a partir de los valores experimentales de  $\Delta n$  y la ecuación [17]. Se calculan los correspondientes diámetros moleculares y se los compara con mediciones de los mismos hechas por otros métodos: medidas de la viscosidad de gases en régimen continuo (Visc. Cont.), volumen excluido de Van der Waals (V. W.), y medidas de la conductividad térmica en gases en régimen continuo (Cond. Ter.)

recto tanto para los resultados correspondientes a  $L_1$  como a  $L_2$ .

En relación a la ecuación [18], en la Tabla 2 se hace la comparación entre las mediciones de la viscosidad efectiva en función de la presión de un gas de He en régimen de transición, hechas con viscosímetros con valores de L iguales a ( $2,0 \pm 0,1$ ) cm, ( $4,0 \pm 0,1$ ) cm, ( $5,0 \pm 0,1$ ) cm y ( $18,6 \pm 0,1$ ) cm. Los valores de  $\Delta n$  correspondientes a  $L = (2,0 \pm 0,1)$  cm fueron reportados recientemente (20). En lugar de considerar los intervalos  $\Delta n$  en densidad que separan las regiones de variación rápida de la viscosidad efectiva, consideramos los correspondientes intervalos  $\Delta p$  en presión. Los cocientes  $\Delta n'/\Delta n$  que aparecen en la ecuación [18] se pueden substituir por los correspondientes cocientes  $\Delta p'/\Delta p$ , ya que todas las experiencias comparadas fueron realizadas a temperaturas muy próximas entre sí ( $T = 294$  K).

De acuerdo a los resultados ilustrados en la Tabla 2, la relación simple expresada en la ecuación [18] se cumple dentro del error experimental. Los errores en todas las distancias L que separan las dos superficies sólidas en movimiento relativo en el viscosímetro son de  $\pm 0,05$  cm y no han sido representados en la tabla. De igual manera se hizo para los errores de los cocientes  $L_i/L_j$  que son todos iguales a  $\pm 0,02$ , los cuales son despreciables frente a los errores en los cocientes  $\Delta p_i/\Delta p_j$  que aparecen en la tabla. Es de alguna manera notable que una relación de la simplicidad de la ecuación [18] se cumpla para la diversidad de experiencias de medición de la viscosidad efectiva de un gas en régimen de transición ilustradas en la Tabla 2.

Finalmente, recientemente hemos reportado la manera como se desplaza en densidad la posición de las regiones de variación rápida de la viscosidad efectiva,

Tabla 2

L (cm)		$\Delta p$ ( $\mu\text{m Hg}$ )
$L_1 = 2,00$		$\Delta p_1 = 23 \pm 1$
$L_2 = 4,00$		$\Delta p_2 = 16 \pm 4$
$L_3 = 5,00$		$\Delta p_3 = 12 \pm 1$
$L_4 = 18,60$		$\Delta p_4 = 5 \pm 1$
$\frac{L_1}{L_2} = 0,50$	$\frac{\Delta p_2}{\Delta p_1} = 0,7 \pm 0,2$	$\frac{L_1}{L_3} = 0,40$ $\frac{\Delta p_3}{\Delta p_1} = 0,5 \pm 0,1$
	$\frac{L_2}{L_3} = 0,80$ $\frac{\Delta p_3}{\Delta p_2} = 0,8 \pm 0,2$	
$\frac{L_3}{L_4} = 2,97$	$\frac{\Delta p_4}{\Delta p_3} = 0,4 \pm 0,2$	$\frac{L_1}{L_4} = 0,11$ $\frac{\Delta p_4}{\Delta p_1} = 0,2 \pm 0,1$

Valores de la separación  $L$  entre las superficies sólidas en movimiento relativo del viscosímetro y la separación en presión  $\Delta p$  entre las regiones de presión donde la viscosidad efectiva del helio en régimen de transición varía rápidamente. Verificación de la ecuación [18] del texto. Se hizo la sustitución en dicha ecuación de los cocientes  $\Delta n_i/\Delta n_j$  entre los intervalos de densidades por cocientes entre intervalos de presiones  $\Delta p_i/\Delta p_j$  (las temperaturas a las cuales se hicieron los diversos experimentos son muy próximas entre sí, lo cual permite esta sustitución). Los errores experimentales de las distancias  $L$  son todos iguales a  $\pm 0,05$  cm y no han sido representados en la tabla. De igual manera, los errores de los cocientes  $L_i/L_j$  son todos iguales a  $\pm 0,02$ , y por lo tanto despreciables frente a los errores de los

para un gas de helio en régimen de transición, cuando además de un gradiente de velocidad se somete el sistema a un gradiente de temperatura (20). Se observa que las dos regiones principales de variación rápida de la viscosidad efectiva se separan entre sí en densidad a medida que aumenta el gradiente de temperatura. El efecto medido es considerable: una separación en presión  $\Delta p = 23,3 \mu\text{m Hg}$  correspondiente a  $|\text{grad } T| = 0 \text{ K/cm}$  pasa al valor de  $\Delta p = 168 \mu\text{m Hg}$  para  $|\text{grad } T| = 7,3 \text{ K/cm}$  (20). El aumento observado de la separación en presión  $\Delta p$  entre las regiones de variación rápida de la viscosidad con el gradiente de temperatura, están en buen acuerdo cualitativo con la predicción del modelo desarrollado en la referencia (8). Un modelo más elaborado que tiene en cuenta el acoplamiento entre el transporte de momentum y calor para gases en régimen de transición ha sido desarrollado recientemente, y está siendo puesto a prueba (27).

## 5. Sistemas de películas delgadas de líquido en régimen de transición

Como sabemos, el régimen de transición ocurre cuando el camino libre medio  $\ell$  es comparable a la separación  $L$  entre las superficies sólidas en movimiento relativo del sistema en uso para medir la viscosidad. En las secciones anteriores nos hemos ocupado del caso de los gases diluidos a un extremo tal que el camino libre medio se hace comparable a  $L$ , y aún mayor que  $L$ , hasta llevar al sistema a una situación de régimen de Knudsen. En esta sección nos ocuparemos de un caso diferente de régimen de transición, como es el de los líquidos cuando forman películas delgadas entre dos superficies en movimiento relativo y separadas por una distancia de tamaño microscópico. Así, un líquido en condiciones normales, pongamos por caso, tiene un camino libre medio  $\ell$  que va de uno a varios radios atómicos, y, por lo tanto, para el caso mencionado ten-

dremos un caso de régimen de transición donde  $\ell \sim L$ . Recientemente, ha sido establecido que las fuerzas de solvatación de corto rango presentan una oscilación en función de la separación  $L$  cuando las moléculas de un líquido son inducidas a ordenarse en monocapas entre dos superficies (21-23). Estas medidas experimentales han sido llevadas a cabo por Israelachvili con un instrumento diseñado en su grupo y denominado "Surface Forces Aparatus" (SFA) (21). Estas mediciones han permitido establecer que para líquidos de moléculas aproximadamente esféricas y rígidas, la periodicidad de la fuerza oscilatoria en función de la distancia  $L$  es aproximadamente igual al ancho de una monocapa de moléculas del líquido. Además, la amplitud de las oscilaciones presentan un decaimiento aproximadamente exponencial con la distancia  $L$ , con una longitud característica del decaimiento de  $1,2 d$  a  $1,7 d$ , donde  $d$  es el diámetro molecular. Para estos resultados se ha avanzado la explicación de que la fuerza oscilatoria observada, y su periodicidad en función de  $L$ , se puede explicar como un efecto de la organización de las moléculas del líquido en monocapas para formar una suerte de "cuasisólido" (21-23). Una explicación alternativa del fenómeno observado podría ser, sin embargo, el carácter de régimen de transición que esos sistemas efectivamente tienen. Tal explicación ha sido propuesta en las referencias (20, 24). Como sabemos, de acuerdo a nuestro modelo, la separación  $L$  debe presentar una periodicidad  $\Delta L$  entre las regiones de variación rápida de la viscosidad efectiva en función de  $L$ . La expresión para  $\Delta L$  viene dada por la ecuación [19] de la sección 3. Efectivamente, si evaluamos el ancho  $\delta$  de la monocapa a partir de la densidad del líquido, identificándolo con el diámetro efectivo  $d'$  de una molécula del líquido que incluya el espacio vacío entre las moléculas, es inmediato ver que  $\delta = (6/\pi n)^{1/3}$  y que la sección eficaz efectiva es aproximadamente  $\sigma = \pi d'^2 = \pi (6/\pi n)^{2/3}$ . Si sustituimos la expresión para  $\sigma$  en la ecuación [19] y luego calculamos  $\Delta L/\delta$  obtenemos

el resultado  $\Delta L/\delta = 1/6 (4/3\pi^3)^{1/2} = 0,8037$  para cualquier líquido. Resultado que corresponde a una periodicidad de la fuerza de aproximadamente una monocapa de líquido que es el resultado observado experimentalmente.

## 6. Conclusión

Hemos repasado algunas de las propiedades de transporte de los gases en régimen de transición. Para ello examinamos algunos modelos intuitivos, y otro más formales, de tales sistemas. Analizamos los resultados experimentales de las medidas de la viscosidad efectiva en función de la densidad y del gradiente de temperatura, de esos sistemas y en términos de modelos relativamente simples. Vimos que algunos rasgos esenciales de la dependencia de la viscosidad efectiva en función de la densidad y del gradiente de temperatura, son razonablemente descritos por estos modelos de gases en régimen de transición. También consideramos el caso de líquidos en régimen de transición para los cuales se propone una explicación en base a un modelo de régimen de transición. Dimos así una explicación preliminar alternativa del carácter oscilatorio, así como de la periodicidad de la viscosidad efectiva de líquidos en función de la separación entre superficies sólidas en movimiento relativo.

## Referencias Bibliográficas

1. CHAPMAN S., COWLING T.G. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. Cambridge Univ., London, 1970.
2. CERCIGNANI C. *Mathematical Methods in Kinetic Theory*. Plenum, New York (USA), 1969.
3. CERCIGNANI C. *Theory and Applications of the Boltzmann Equation*. Scottish Academic, Edinburgh, 1975.
4. KOGAN N.M. *Rarified Gas Dynamics*. Plenum, New York (USA), 1969.
5. CHA C.Y., MC COY B.J. *J. Chem Phys* 7 (56): 3265-3273, 1972.

6. CHA C.Y., MC COY B.J. *J. Chem Phys* 7 (56): 3273-3277, 1972.
7. MORONTA D., GARCÍA-SUCRE M. *Phys Rev* 2 (A18): 756-766, 1978.
8. GARCÍA-SUCRE M., MORONTA D. *Phys Rev* 3 (A26): 1713-1727, 1982.
9. KUBO R. *SOME Aspects of the Statistical Mechanical Theory of Irreversible Processes*, University of Colorado, Lectures in Theoretical Physics, Interscience Publishers, New York, Vol. I, pp. 120-203, 1959.
10. HOOVER W.G. *Phys Rev Lett* 23 (42): 1531-1537, 1979.
11. SALOMONS E., MARESCHAL M. *Phys Rev Lett* 2 (69): 269-272, 1992.
12. HOOVER W.G. *Ann Rev Phys. Chem* 34: 103-127, 1983.
13. HOOVER W.G. *Nuclear Physics* 2 (A545): 523c-536c, 1999.
14. HOLIAN B.L., PATTERSON C.W., MARESCHAL M., SALOMONS E. *Phys Rev* 1 (47E): R24-R28, 1993.
15. HOLIAN B.L. *Phys Rev* 7 (A37): 2562-2568, 1988.
16. REIF F. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. Mc Graw Hill, New York (USA), Chaps. 12-15, 1965
17. GARCÍA-SUCRE M., ARAQUE-LAMEDA L., URBINA-VILLALBA G., PARRA R.E. Non-monotonic Dependence of Transport Coefficients of Gases on Pressure and Thermal Gradient in the Transition Regime. *Proceedings of Third Caribbean Congress on Fluid Dynamics and the Third Latin American Symposium on Fluids Mechanics*. Caracas, (Venezuela), Vol. 1, Sección G, pp. 1-8, 1995.
18. GARCÍA-SUCRE M., ARAQUE-LAMEDA L., PARRA R.E., URBINA-VILLALBA G. *Ciencia* 2 (3): 109-116, 1995.
19. GARCÍA-SUCRE M., URBINA-VILLALBA G., ARAQUE-LAMEDA L., PARRA R.E. *Ciencia* 4 (4): 313-322, 1996.
20. URBINA-VILLALBA G., GARCÍA-SUCRE M., ARAQUE-LAMEDA L., PARRA R.E. *Langmuir* 21 (13): 5739-5750, 1997.
21. ISRAELACHVILI J.N. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, San Diego, 1992.
22. ISRAELACHVILI J.N. *J Coll Interf Sci* 1(11):263-271, 1986.
23. ISRAELACHVILI J.N., MC GUIGGAN P.M., HOMOLA A.M. *Science* 240:189-191, 1988.
24. GARCÍA-SUCRE M., URBINA-VILLALBA G., ARAQUE-LAMEDA L., PARRA R.E. *Ciencia* 1 (5):51-55, 1997.
25. MORONTA D., GARCÍA-SUCRE M., *Phys Rev* 4 (A29): 2263-2264, 1984.
26. GARCÍA-SUCRE M., MATA G.J. *Phys Rev* 2 (A34): 1591-1594, 1986.
27. GARCÍA-SUCRE M., ARAQUE-LAMEDA L., URBINA-VILLALBA G., PARRA R.E. Effective Viscosity and Thermal Conductivity of a gas under the Simultaneous Action of Velocity and Temperature Gradients (en preparación).