

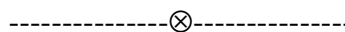
Tema extra: Teoría elemental de fenómenos de transporte.

Hasta ahora, siempre nos han ocupado las situaciones de equilibrio, por lo que no ha sido necesario en detalle las interacciones que llevaron a esa situación de equilibrio.

Muchos de los problemas físicos se refieren a situaciones de no equilibrio. En ese caso, interesan las interacciones específicas que conducen al equilibrio final del sistema. Por ejemplo, supongamos una barra de cobre con sus dos extremos a distintas temperaturas. Esta es claramente una situación de no equilibrio. Va a haber un flujo de energía en forma de calor desde el extremo a mayor T , hacia el de menor T . En este caso, la velocidad de transferencia energética se mide por la conductividad calorífica. Si bien los cálculos de este tipo pueden ser muy complicados, en el caso de los gases diluidos pueden ser relativamente simples. Aunque los cálculos no son totalmente rigurosos en lo cuantitativo, nos van a dar muchas ideas válidas y resultados útiles que, en un gran número de casos van a dar estimaciones numéricas aceptablemente buenas, y predicen correctamente las relaciones existentes entre todos los parámetros significativos.

Las moléculas de un gas interactúan entre sí a través de sus choques mutuos. Si un gas no está en equilibrio, estas colisiones son las responsables de que acabe en una situación de equilibrio. Vamos a considerarlas siguientes condiciones:

- a) Cada molécula pasa una fracción relativamente grande de su tiempo a distancias grandes de las otras moléculas \Rightarrow no hay interacción a distancia, es decir, el tiempo medio entre colisiones es mucho mayor que el tiempo involucrado en la colisión (por eso es una colisión).
- b) Las colisiones múltiples son muy improbables frente a las de dos partículas.
- c) La separación media entre moléculas es grande comparada con las “dimensiones” de las moléculas.



• **Camino libre medio**

Los choques entre moléculas en un gas diluido pueden considerarse al azar, es decir, la probabilidad de que una molécula sufra un choque en un dt se supone independiente de su historia de choques pasados.

En cualquier instante, tiene una probabilidad $g(t)$ de continuar moviéndose durante un tiempo t antes de que choque con otra molécula. El tiempo medio τ entre dos choques sucesivos (para la misma molécula) se llama *tiempo libre medio* o *tiempo de relajación*. Análogamente, la distancia media λ entre dos choques sucesivos se denomina *camino libre medio*.

- Vamos a calcular $g(t)$. Notemos que $g(0) = 1$ (una molécula no tiene posibilidades de chocar en $\Delta t = 0$), y $g(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0$.

- Para describir los choques, definamos:

$\omega dt \equiv$ probabilidad de que una molécula sufra un choque entre t y $(t + dt)$

$\omega \equiv$ probabilidad por unidad de tiempo. Esta cantidad es independiente de la historia pasada, pero resulta más o menos obvio que va a depender de la velocidad de la molécula, es decir, $\omega = \omega(v)$

- La probabilidad de supervivencia durante un tiempo t , $g(t)$, se puede calcular considerando:

$$g(t + dt) = g(t)(1 - \omega dt)$$

es decir:

probabilidad de que una molécula no choque durante $(t + dt) =$

$$=(\text{probabilidad de que no choque durante } t) \times (\text{probabilidad de que no choque entre } t \text{ y } (t + dt))$$

Entonces:

$$g(t) + \frac{dg(t)}{dt} dt = g(t) - g(t)\omega dt \Rightarrow \frac{1}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} = -\omega$$

Entre choques, la velocidad de la molécula no varía (o bien, variará muy poco en ese tiempo tan corto, en el caso en que esté en un campo externo), con lo que:

$$g(t) = Ce^{-\omega t} \quad \text{normalizando: } \boxed{g(t) = e^{-\omega t}}$$

- La probabilidad de que una molécula, después de sobrevivir sin choques durante un tiempo t , sufra una colisión en el intervalo $(t, t + dt)$:

$$G(t)dt = e^{-\omega t} \omega dt$$

El tiempo τ será entonces:

$\tau = \langle t \rangle = \int_0^\infty tG(t)dt$ (noten que uso $G(t)$ pues, como $\tau \equiv$ tiempo medio *entre choques*, tengo que garantizar que haya un choque al final del intervalo).

$$\tau = \int_0^\infty \omega t e^{-\omega t} dt = \frac{1}{\omega}$$

Noten que τ puede depender de la velocidad. El camino libre medio será, entonces:

$$\boxed{\lambda = \langle v\tau(v) \rangle = \int_{\mathbb{V}_v} v\tau(v)F(v)dv}$$

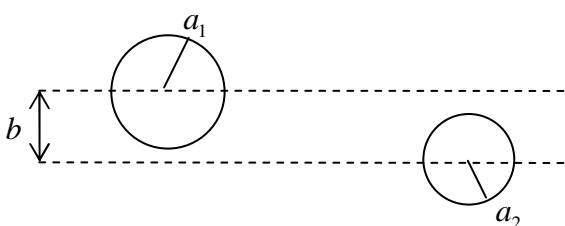
donde $F(v)$ es la función de distribución escalar de velocidades.

En forma más aproximada, se puede considerar que todas las moléculas se mueven al azar con igual $\langle v \rangle$.

Entonces:

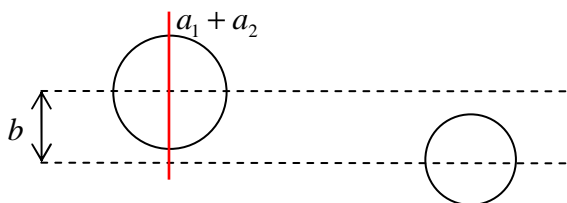
$$\boxed{\lambda = \langle v \rangle \tau}$$

- Faltaría determinar ω (o τ). Para eso, vamos a examinar los choques moleculares con más detalle. Supongamos dos moléculas que se acercan una a la otra, con velocidad relativa $\langle \vec{v} \rangle$, de tal modo que los centros de ambas se acercarían a una distancia b si no se desviasen ($b \equiv$ parámetro de impacto).



Vamos a suponer que se comportan como esferas rígidas, es decir, solo entran a interactuar cuando la distancia entre sus centros es $b \leq a_1 + a_2$.

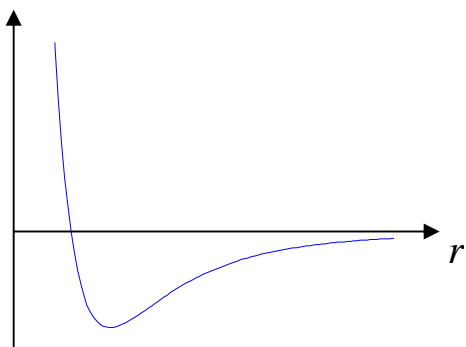
La condición necesaria para la existencia de un choque se puede entender muy fácilmente si imaginamos a la molécula 1 como portadora de un disco de radio $(a_1 + a_2)$, orientado perpendicularmente a $\langle \vec{v}' \rangle$. Se producirá el choque solo si el centro de 2 está dentro del área barrida por ese disco:



En ese caso:

$$\sigma = \pi(a_1 + a_2)^2$$

La cantidad σ se denomina *sección eficaz de choque* o *de difusión*.



Noten que usamos este modelo de esferas rígidas debido a la fortísima repulsión entre moléculas a distancias cortas (recuerden el potencial de Lennard-Jones).

- Con esto, τ se calcula aproximadamente de la siguiente manera. Supongamos, para simplificar, un gas diluido de moléculas idénticas por unidad de volumen. El disco imaginario de área σ barre, en un tiempo t , un volumen:

$\sigma \langle v' \rangle t \Rightarrow$ si este volumen contiene, en promedio, una molécula, entonces $t = \tau$, es decir:

$$[\sigma \langle v' \rangle \tau] \rho = 1 \Rightarrow \tau = \frac{1}{\rho \sigma \langle v' \rangle}$$

Vemos que:

$$\tau \text{ es grande si } \begin{cases} \rho \ll & (\text{gas muy diluido}) \\ \sigma \ll & (\text{sección eficaz chica}) \\ \langle v' \rangle \ll & (\text{velocidad relativa chica}) \end{cases}$$

- El camino libre medio será, entonces:

$$\lambda = \langle v \rangle \tau = \frac{\langle v \rangle}{\langle v' \rangle} \frac{1}{\rho \sigma}$$

Ahora bien, $\langle \vec{v}' \rangle = \langle \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \rangle$

$$\langle v'^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle - \underbrace{2 \langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle}_{=0: \text{el cos tiene = prob de ser } >0 \text{ que } <0}$$

Despreciando la diferencia entre $\langle v'^2 \rangle$ y $\langle v \rangle^2$:

$$\langle v \rangle = \left[\langle v_1 \rangle^2 + \langle v_2 \rangle^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2} \langle v \rangle \text{ sii las moléculas son idénticas.}$$

- Con esto:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\rho\sigma}$$

Para un gas ideal: $\rho = \frac{N}{V} = \frac{\langle p \rangle}{kT} \Rightarrow \lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma\langle p \rangle}$

- Por ejemplo, a $T = 300^\circ K$ (T ambiente) y p atmosférica ($p \approx 10^6 \text{ bar}$):

$$\lambda \approx 2 \times 10^{-5} \text{ cm} \quad \text{y} \quad \tau = \frac{\lambda}{\langle v \rangle} \cong 5 \times 10^{-10} \text{ s} \quad (\langle v \rangle \approx 4 \times 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \text{ con esos datos})$$

$$\Rightarrow \text{la frecuencia de los choques es } \omega = \frac{1}{\tau} \approx 10^9 \frac{1}{\text{s}}$$

Noten que el diámetro molecular es $d \approx 10^{-8} \text{ cm} \Rightarrow \lambda \gg d$

- Vamos a aplicar estos conceptos en algunos fenómenos de transporte.

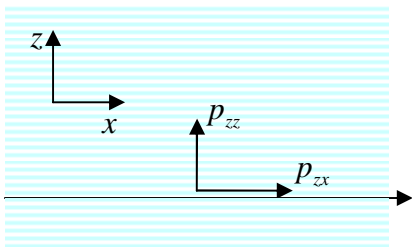
-----⊗-----

- **Transporte de cantidad de movimiento: viscosidad**

Supongamos un objeto macroscópico sumergido en un fluido en reposo, no sometido a ninguna fuerza externa. Si el objeto también está en reposo, también estará en equilibrio. Si el objeto se mueve, no va a estar en equilibrio. Las interacciones moleculares responsables de que se alcance la situación de equilibrio se manifiestan produciendo a escala macroscópica una fuerza de rozamiento que actúa sobre el objeto móvil, de modo que su velocidad va disminuyendo:

$\vec{f} = -\eta\vec{v} \Rightarrow$ el valor real de la fuerza depende de una propiedad del fluido que es lo que llamamos *viscosidad*.

- Vamos a definir el concepto de viscosidad. Supongamos un fluido cualquiera y en él, un plano con su normal en una dirección que vamos a llamar z :



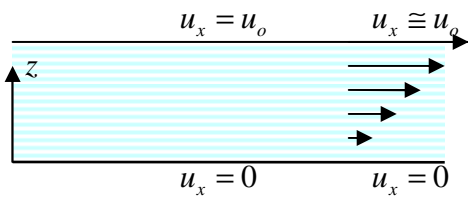
El fluido por debajo del plano ejerce cierta fuerza media por unidad de área; esto es lo que llamamos *presión media*:

$$\langle p \rangle = p_{zz}$$

Ahora bien, si el fluido inferior no está en equilibrio, también ejerce en dirección x una cierta fuerza por unida de área p_{zx} sobre el fluido superior.

Notar que, si se mueve con velocidad uniforme (fluido en equilibrio), $p_{zx} = 0$ por simetría (notar que z indica la orientación del plano y x la de la fuerza).

- Supongamos que el fluido se mueve en dirección x con una velocidad que depende de z : $u_x(z)$.



Por ejemplo, podría ser un fluido que se mueve entre dos chapas, una que se mueve con u_0 y la otra en reposo. Como

$$p_{zx} = 0 \text{ si } \frac{\partial u_x}{\partial z} = 0, \text{ entonces es lógico suponer que:}$$

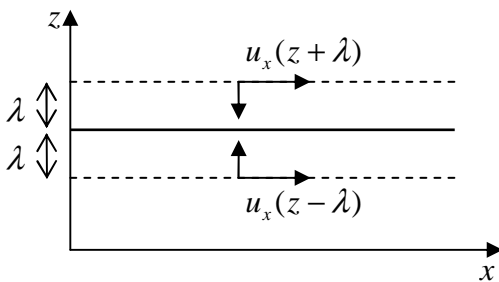
$$p_{zx} = p_{zx} \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} \right) \Rightarrow \text{hacemos un desarrollo en serie y, suponiendo}$$

que $\frac{\partial u_x}{\partial z} \ll 1$, nos quedamos con el término a orden 1:

$$p_{zx} \cong -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \text{ donde } \eta \equiv \text{coeficiente de viscosidad. El signo negativo viene de que si } \frac{\partial u_x}{\partial z} > 0 \text{ (} u_x$$

aumenta con z), el fluido por debajo del plano tiende a frenar al superior con una fuerza en $(-x)$.

- Vamos a calcular η para un gas diluido desde un punto de vista microscópico. Supóngase gas con $\langle \vec{v}_z \rangle = \langle v \rangle \hat{z}$ y un plano $z = cte$



Cuál es el origen microscópico de p_{zx} ? Las moléculas por

encima del plano tienen, si $\frac{\partial u_x}{\partial z} \neq 0$, distinta velocidad que

las de abajo \Rightarrow transportan distinta cantidad de movimiento.

Una molécula, al atravesar el plano gana (o pierde) cantidad

de movimiento en la dirección $x \Rightarrow$ hay transferencia de

cantidad de movimiento en x al atravesar el plano. Entonces:

$p_{zx} \equiv$ ganancia media por unidad de tiempo y de área de la componente x de la cantidad de movimiento del gas situado por encima del plano, debido a los cruces moleculares.

- Para calcular η , supongamos que todas las moléculas se mueven con $\langle v \rangle$. Si hay $\rho = \frac{N}{V}$ moléculas por

unidad de volumen, $\frac{1}{3}$ de ellas tienen velocidad en la dirección z y la mitad de estas ($\frac{1}{6}$) hacia $z > 0$. Por

lo tanto, hay $\frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle t A$ que cruzan el plano hacia $z > 0$, por un área A , en un tiempo t , y, por lo tanto,

$$\frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle \text{ por unidad de área y unidad de tiempo.}$$

- De la definición de λ , las moléculas que cruzan el plano habrán sufrido su último choque, en promedio, a una distancia λ del plano; por lo tanto, su velocidad en x es $u_x(z - \lambda)$. Entonces, la componente x de la cantidad de movimiento por unidad de área y unidad de tiempo transportada a través del plano hacia arriba es:

$$\frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle [m u_x(z - \lambda)]$$

Igualmente, hacia abajo:

$$\frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle [\mu_x(z + \lambda)]$$

Entonces, p_{zx} :

$$p_{zx} = \frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle m [u_x(z - \lambda) - u_x(z + \lambda)]$$

Como $\lambda \ll$:

$$u_x(z + \lambda) \cong u_x(z) + \frac{\partial u_x}{\partial z} \lambda$$

$$u_x(z - \lambda) \cong u_x(z) - \frac{\partial u_x}{\partial z} \lambda$$

Con lo que:

$$p_{zx} = \frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle m \left[-2 \frac{\partial u_x}{\partial z} \lambda \right] \equiv -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \Rightarrow \boxed{\eta = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v \rangle \lambda}$$

$$\text{Grosso modo, } \langle v \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \lambda = \frac{V}{\sqrt{2N}\sigma} \Rightarrow \boxed{\eta = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sigma} \sqrt{mkT}}$$

Noten que η es independiente de la densidad de moléculas. Si se duplica el número de moléculas, se reduce a la mitad el camino libre medio, por lo que puede transportar una cantidad de movimiento determinada durante la mitad de la distancia anterior \Rightarrow la velocidad neta de transferencia no varía. Este hecho fue observado experimentalmente. Sin embargo, este resultado no puede mantenerse para todo valor de $\frac{N}{V}$. Supusimos:

1) $\lambda \gg d$ (dimensiones de las moléculas)

2) $\lambda \ll L$ (dimensiones típicas del recipiente)

2) \Rightarrow que $\frac{N}{V}$ es suficientemente grande como para que las moléculas choquen entre sí antes que con las

paredes del recipiente. Si el gas se diluye demasiado, η tiene que decrecer (notar que para $\frac{N}{V} \rightarrow 0$,

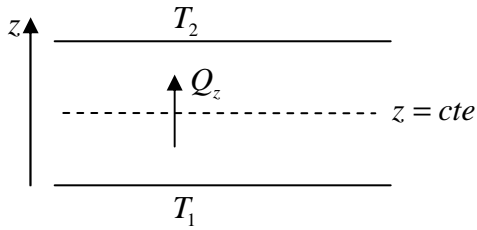
$p_{zx} \rightarrow 0$; en este límite, $\lambda \approx L$). Sin embargo, se debe notar que el rango de densidades para los que se satisface 1) y 2) es bastante grande: $L \gg \lambda \gg 10^{-8} \text{ cm}$.

- Otro hecho importante es que la viscosidad de un gas aumenta con la temperatura. Para un líquido es al revés, y esto se debe a que, en un líquido, las moléculas están muy próximas, y la transferencia de la cantidad de movimiento a través de un plano se produce por las fuerzas entre las moléculas, además del movimiento molecular a través del plano.

-----⊗-----

• **Transporte de energía: conductividad térmica**

Supongamos una sustancia que presenta un gradiente de temperatura en una dirección que vamos a llamar z , es decir, $T = T(z)$. Sea $Q_z \equiv$ calor que se transmite por unidad de área de un plano $z = cte$, por unidad de tiempo, hacia z positivo.



Q_z se denomina *densidad de flujo térmico*.

Si no hay un gradiente de temperatura en z , no va a flujo

térmico, es decir $\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \Rightarrow Q_z = 0 \Rightarrow Q_z = Q_z \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)$

Si hacemos un desarrollo en serie, como $\frac{\partial T}{\partial z} \ll$, podemos escribir:

$$Q_z \cong -K \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{donde } K \equiv \text{coeficiente de conductividad térmica.}$$

El signo negativo se debe a que $Q_z < 0$ si $\frac{\partial T}{\partial z} > 0$ (el calor fluye de la temperatura más alta hacia la temperatura más baja).

- El mecanismo de transporte de calor se debe a la transferencia de energía a través del plano. Si las moléculas tienen una energía media $\langle \varepsilon \rangle = \varepsilon(T)$; como $T = T(z) \Rightarrow \varepsilon = \varepsilon(z)$
- El procedimiento es totalmente análogo al caso anterior. Entonces:

$$Q_z = \frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle [\varepsilon(z - \lambda) - \varepsilon(z + \lambda)]$$

Considerando que $\lambda \ll$

$$\varepsilon(z \pm \lambda) \cong \varepsilon(z) \pm \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \lambda$$

Con lo que:

$$Q_z = \frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle \left[-2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right] \lambda = -\frac{1}{3} \frac{N}{V} \langle v \rangle \lambda \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z}$$

donde $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = c_v \equiv$ calor específico a volumen cte por molécula

$$Q_z = -\frac{1}{3} \frac{N}{V} \langle v \rangle \lambda c_v \frac{\partial T}{\partial z} \Rightarrow K = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \langle v \rangle \lambda c_v$$

También $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \lambda = \frac{V}{\sqrt{2N\sigma}}$

$$\Rightarrow K = \sqrt{\frac{3k^3}{8m}} \frac{1}{\sigma} \sqrt{T}$$

Dentro de nuestra aproximación, es independiente de $\frac{N}{V}$. El argumento es análogo al anterior: si se duplica el número de moléculas, se reduce a la mitad $\lambda \Rightarrow$ puede transportar $\Delta\epsilon$ durante la mitad de la distancia anterior.

-----⊗-----

• **Transporte de carga: conductividad eléctrica**

Sea un sistema que contiene partículas cargadas con libertad de moverse. Si se aplica un campo eléctrico $\vec{E} = E \hat{z}$, va a aparecer una densidad de corriente \vec{j}_z . Si definimos un plano $z = cte$:

$$j_z \equiv \langle q \rangle \text{ que cruza por unidad de área y unidad de tiempo en sentido } +z$$

Si el campo eléctrico es poco intenso:

$$\vec{j}_z = \sigma_e \vec{E} \quad \text{donde } \sigma_e \equiv \text{conductividad eléctrica.}$$

Esto no es otra cosa que la ley de Ohm.

• Supongamos un gas diluido de partículas de masa m y carga q , interactuando con otro sistema de partículas que pueda difundirlas. Por ejemplo, e^- y moléculas neutras. e^- en un metal, difundidos por los átomos en vibración de la red cristalina (esto vamos a verlo en la última clase, clase 30) tienen que ser tratados con la estadística de Fermi-Dirac. Nos referimos, por ejemplo, a un número pequeño de e^- o iones de un gas en el que los e^- se dispersan por colisiones con las moléculas neutras.

• Cuando se aplica el campo eléctrico, las partículas cargadas adquieren $\langle v_z \rangle$.

$$j_z = \frac{N}{V} q \langle v_z \rangle \quad \text{donde } \frac{N}{V} \equiv \text{número de estas partículas por unidad de volumen}$$

Tenemos que determinar $\langle v_z \rangle$. La ecuación de movimiento de las partículas entre dos choques:

$$m \frac{dv_z}{dt} = qE \Rightarrow v_z = v_{z0} + \frac{qE}{m} t$$

$$\Rightarrow \langle v_z \rangle = \langle v_{z0} \rangle + \frac{qE}{m} \langle t \rangle \quad \text{donde } \langle v_{z0} \rangle \equiv \text{valor medio de } v_z \text{ después o en el momento del choque; como}$$

después del choque la velocidad es aleatoria, entonces $\langle v_{z0} \rangle = 0$ (estamos suponiendo que las partículas difusoras tienen una masa mucho mayor que los portadores de carga, de lo contrario, estos retendrían algún recuerdo de su velocidad de antes del choque).

Además, $\langle t \rangle \equiv$ valor medio del tiempo entre choques $\equiv \tau$

• Entonces:

$$\langle v_z \rangle = \frac{qE}{m} \tau \Rightarrow \sigma_e = \frac{Nq^2}{Vm} \tau$$

En un gas diluido: $\tau = \frac{V}{N_d \sigma \langle v_d \rangle}$ donde $\frac{N_d}{V} \equiv$ densidad de moléculas difusoras.

Supongamos que $m_d \gg m \Rightarrow \langle v_d \rangle \cong \langle v \rangle$ con $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \equiv$ velocidad de las partículas cargadas.

Entonces:

$$\sigma_e = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{Nq^2}{N_d \sigma \sqrt{mkT}}$$

La conductividad eléctrica disminuye con la temperatura \Rightarrow la agitación térmica conspira contra un flujo definido, en este caso, de cargas.

-----⊗-----

• **Transporte de moléculas: autodifusión**

Supongamos una sustancia compuesta por moléculas análogas, pero algunas de ellas pueden estar marcadas de algún modo (por ejemplo, isótopos diferentes). Sea $n_1 \equiv$ densidad de moléculas marcadas.

En equilibrio, n_1 es uniforme.

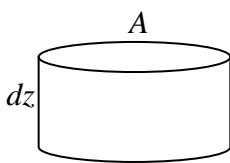
- Supongamos una situación de no equilibrio, por ejemplo, $n_1 = n_1(z)$, aunque se supone, además que $\langle n \rangle = cte$, donde $\langle n \rangle \equiv$ densidad total, es decir, no existe un movimiento neto de todas las moléculas.
- Considerando, como siempre, un plano $z = cte$, definamos:

$j_z \equiv$ número medio de moléculas marcadas que cruzan por unidad de tiempo y unidad de área hacia $+z$

$$j_z \cong -D \frac{\partial n_1}{\partial z} \quad \text{con } D \equiv \text{coeficiente de autodifusión}$$

Si $\frac{\partial n_1}{\partial z} > 0 \Rightarrow$ flujo de partículas en dirección $-z$, de forma tal se tienda a igualar la concentración.

Notar que n_1 cumple una ecuación diferencial simple. Supongamos un problema unidimensional. Como el número total de moléculas marcadas se mantiene constante:



La variación por unidad de tiempo del número de moléculas dentro del volumen = número que entra - número que sale:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (n_1 A dz) &= A j_z(z) - A j_z(z + dz) \\ \Rightarrow \frac{\partial n_1}{\partial t} dz &= j_z(z) - \left(j_z(z) + \frac{\partial j_z}{\partial z} dz \right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{\partial j_z}{\partial z} \quad \text{o bien:} \quad \boxed{\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2}}$$

- Vamos a calcular D , Procediendo como siempre (lo dejo como ejercicio), resulta:

$$\boxed{D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \cong \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{1}{\langle p \rangle \sigma} \sqrt{\frac{(kT)^3}{m}}}$$