

Clase 17 Teoría de transporte en gases diluidos

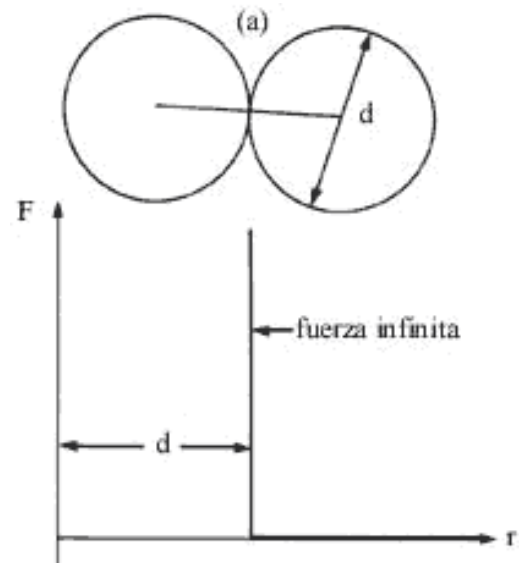
Hasta ahora hemos desarrollado la teoría de sistemas en equilibrio, donde no hemos trabajado sobre los procesos que ocurren cuando el sistema va hacia el equilibrio. Durante el proceso de alcanzar el equilibrio existen magnitudes conservadas, como la energía, la cantidad de movimiento y la materia (con sus correspondientes ecuaciones de continuidad), mientras otras varían punto a punto dando lugar a gradientes que producen flujos de las variables conservadas. En un sistema fuera de equilibrio las variables termodinámicas como T y P pueden variar de un punto a otro del sistema, lo que lleva a gradientes que serán los que impulsen flujos.

Para pequeños apartamientos del equilibrio, las variaciones de los parámetros termodinámicos serán pequeñas, así podemos considerar la existencia de regiones donde estén definidas siendo esto nuestra **primera hipótesis, la de equilibrio local**. Cabe aclarar que en equilibrio las variables termodinámicas no dependen del tiempo, pero también existen estados donde esta condición ocurre, estados estacionarios, que son mantenidos a través de gradientes y flujos.

En gases diluidos se asume que las moléculas no interactúan, salvo cuando estas colisionan. En ese momento la interacción es intensa producto de que una molécula no puede penetrar el espacio físico de la otra. La figura muestra la fuerza de interacción entre dos moléculas, modeladas como esferas duras, en función de la distancia entre sus centros.

Estos choques son los que conducen al sistema al equilibrio, que es donde tiene validez la distribución de velocidades de Maxwell. Para nuestro modelo de gas diluido se asume entonces:

- Si la distancia entre moléculas es grande, el tiempo entre colisiones o tiempo de relajación τ será mucho mayor a tiempo que dura la colisión.
- La probabilidad de que 3 o más moléculas colisionen será mucho menor a que lo hagan 2.
- La longitud de onda de de Broglie es mucho menor a la distancia entre moléculas, permitiendo un tratamiento clásico.



Llamemos $P(t)$ a la probabilidad de que una molécula pase un tiempo t sin colisión, probabilidad de supervivencia sin choques. Observar que $P(t)$ debe ser una función monótona decreciente de t ya que:

$$t \rightarrow 0 \Rightarrow P(t) \rightarrow 1 \text{ (no le damos tiempo a chocar)}$$

$$t \rightarrow \infty \Rightarrow P(t) \rightarrow 0 \text{ (seguro va a chocar)}$$

Para hallar la forma funcional definimos la probabilidad de que una molécula choque en t y $t + dt$, $w dt$. Observar que podría haber chocado antes o no, lo que importa es que lo haga en ese intervalo. Si las colisiones son independientes de la historia, es decir de las anteriores colisiones, w no dependerá de t aunque sí de la velocidad de la molécula v : $w(v)$. Esta aproximación se basa en la suposición de que entre choques la velocidad no varía demasiado como para despreciar una dependencia temporal, estamos diciendo que los cambios en la velocidad se dan durante el choque.

Veamos que conocer $w(v)$ equivale a conocer $P(t)$. Para esto pensemos que la probabilidad de que una partícula no haya colisionado en un tiempo total $(t + dt)$, esta debe ser igual a la probabilidad de alcanzar t sin haber chocado por la probabilidad de no chocar en el intervalo t y $(t + dt)$:

$$P(t + dt) = P(t)(1 - w dt) = P(t) - wP(t)dt$$

$$\frac{dP(t)}{dt} = -P(t)w \Rightarrow \frac{dP(t)}{P} = -w dt \Rightarrow P(t) = e^{-wt}$$

Como supusimos es monótona decreciente.

Si $\Psi(t)dt$ es la probabilidad de que una molécula luego de sobrevivir sin choques hasta t , choque en t y $t+dt$

$$\Psi(t)dt = P(t)w dt = w e^{-wt} dt$$

Además, la probabilidad de que la molécula tenga un choque en algún momento debe cumplir: $\int_0^{\infty} \Psi(t)dt = \int_0^{\infty} w e^{-wt} dt = 1$.

El tiempo medio entre choques será dado por:

$$\tau = \langle t \rangle = \int_0^{\infty} t \Psi(t) dt = \int_0^{\infty} wt e^{-wt} dt = \frac{1}{w}$$

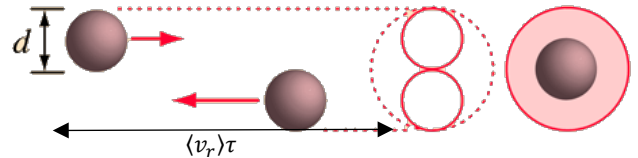
$$\Psi(t) dt = \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau} dt$$

Por su parte, el camino libre medio, que es la distancia que recorren en promedio las moléculas sin colisionar está dado por: $l = \tau \langle v \rangle$.

Evaluación del camino libre medio y tiempo promedio entre colisiones

Supongamos dos moléculas, A de radio a y A' de radio a' . Para que estas moléculas colisionen en un tiempo dado, deben cumplir que la distancia entre sus centros sea menor o igual a la suma $a+a'$, en cualquier dirección, es decir, ambas estén dentro un círculo de área: $\sigma = \pi(a+a')^2$

Si consideremos el caso de moléculas del mismo gas: $\sigma = \pi(2a)^2 = \pi d^2$. Para que esta situación ocurra, al menos una molécula debe estar en el cilindro $\langle v_r \rangle \tau$ de longitud y área transversal σ alrededor de otra. Donde $\langle v_r \rangle$ es la velocidad relativa de las moléculas. Esto nos lleva a:



$$\frac{\sigma \langle v_r \rangle \tau N}{V} = \sigma \langle v_r \rangle \tau n = 1$$

$$\tau = \frac{1}{\sigma \langle v_r \rangle n} \Rightarrow l = \frac{\langle v \rangle}{\sigma \langle v_r \rangle n}$$

Debemos expresar en función de la velocidad promedio $\langle v \rangle$ a la velocidad relativa $\langle v_r \rangle$:

$$\vec{v}_r = \vec{v} - \vec{v}'$$

$$\vec{v}_r \cdot \vec{v}_r = (\vec{v} - \vec{v}') \cdot (\vec{v} - \vec{v}') \Rightarrow v_r^2 = v^2 + v'^2 + 2\vec{v} \cdot \vec{v}'$$

Tomando promedios, vemos que el último término da cero, ya que las velocidades de las moléculas pueden tomar cualquier dirección y entonces al promediar el coseno del ángulo que forman da cero y todas tienen el mismo valor medio de velocidad:

$$\langle v_r^2 \rangle = \langle v^2 \rangle + \langle v'^2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle$$

Si aproximamos $\langle v_r^2 \rangle \approx \langle v_r \rangle^2$ y $\langle v^2 \rangle \approx \langle v \rangle^2 \Rightarrow \langle v_r \rangle^2 \approx 2\langle v \rangle^2$, podemos escribir al camino libre medio:

$$l \approx \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$$

Y al tiempo medio entre colisiones: $\tau = \frac{1}{\sigma \sqrt{2}\langle v \rangle n}$

Esta última expresión puede escribirse usando la ecuación de un gas ideal: $pV = Nk_B T \Rightarrow n = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T}$

$$l \approx \frac{k_B T}{\sqrt{2}\sigma p} \quad y$$

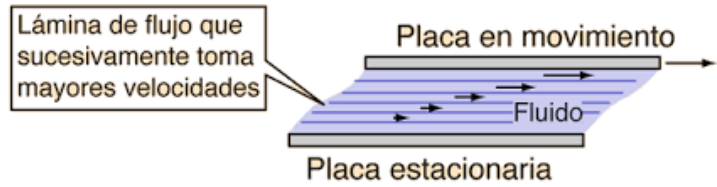
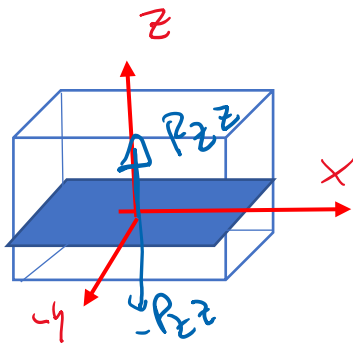
$$\tau \approx \frac{1}{n\sigma\sqrt{2}\sqrt{\frac{8k_B T}{m\pi}}} = \frac{1}{\left(\frac{p}{k_B T}\right) 4\sigma \sqrt{\frac{k_B T}{m\pi}}}$$

$$\tau = \frac{\sqrt{k_B T m \pi}}{4p\sigma}$$

Observar que tanto l como τ decrecen con la presión a temperatura fija.

Aplicaciones: Viscosidad

Consideremos un fluido y tomemos un plano en su interior, la normal al plano será la dirección z . El fluido por debajo del plano ejerce en cada punto de este una fuerza por unidad de área (presión) P_{zz} , mientras el que está por encima hará una $-P_{zz}$, donde el primer subíndice z indica la normal al plano y el segundo la componente de la fuerza. Si el fluido está en reposo o se mueve como un todo con velocidad constante, las resultantes $P_{zx} = P_{zy} = 0$.



Supongamos que se tiene una situación fuera de equilibrio donde la velocidad en planos paralelos al considerado es constante pero varía con la coordenada z : $v(z)$. Esta situación se puede dar por ejemplo si el fluido está entre dos placas planas, donde una o ambas se mueven, por ejemplo la superior se mueve en x . Las moléculas del fluido en las interfaces con las placas tendrán la misma velocidad que estas, produciendo que este efecto se dé en capas sucesivas. El fluido ejercerá una fuerza tangencial con sentido opuesto al movimiento de las placas. Si esta finalmente frena la placa, de modo que se alcance el equilibrio, y $P_{zx} = 0$ nuevamente, $v_x(z) = 0$. Fuera de equilibrio P_{zx} para una capa será función del gradiente de velocidad $\frac{dv_x(z)}{dz}$, si esta variación es pequeña asumimos un régimen lineal:

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial v_x(z)}{\partial z} \quad (1),$$

donde $\eta > 0$ es el coeficiente de viscosidad, y la expresión indica que, si la velocidad aumenta con z , el fluido tenderá a frenarse, y viceversa.

Estimemos la viscosidad usando la teoría cinética: Si algunas moléculas de la parte superior, que poseen mayor cantidad de movimiento en x , atraviesan nuestro plano y otras de la parte inferior también lo atraviesan, pero con una cantidad de movimiento en x menor, habrá un flujo neto de cantidad de movimiento en dirección contraria al gradiente de velocidades.

Si hay n moléculas por unidad de volumen, $1/3$ en promedio tienen velocidad en z , de las cuales $1/6$ la tienen en $+z$ y otro $1/6$ en $-z$: tendremos $\frac{1}{6}n$ moléculas con velocidad hacia la placa en sentido $+z$ y otro $\frac{1}{6}n$ en $-z$.

En un dt , las moléculas que se encuentren en un volumen $\langle v_z \rangle dt dA$ llegarán a la superficie dA de la capa, y así la capa será atravesada por $\frac{1}{6}n \langle v \rangle dt dA$ moléculas hacia arriba y aplicando el mismo razonamiento tenemos que la misma cantidad lo hará hacia abajo.

Si la última colisión ocurrió a una distancia de la capa menor al camino libre medio l , la velocidad en x con que cada molécula alcanza la capa será $v_x(z-l)$ para las que van hacia arriba y $-v_x(z+l)$ para las que van hacia abajo. Así, el cambio en la cantidad de movimiento por unidad de área y tiempo l al atravesar el plano z será:

$$P_{zx} = \frac{1}{6}n \langle v \rangle (m v_x(z-l) - m v_x(z+l)) = \frac{1}{6}nm \langle v \rangle (v_x(z-l) - v_x(z+l))$$

Desarrollando las velocidades en serie de potencias de l a primer orden:

$$v_x(z-l) = v_x(z) - \frac{\partial v_x(z)}{\partial z} l + \dots \quad \text{y} \quad v_x(z+l) = v_x(z) + \frac{\partial v_x(z)}{\partial z} l + \dots$$

$$P_{zx} \approx \frac{1}{6}n \langle v \rangle \left(\left(m v_x(z) - \frac{\partial v_x(z)}{\partial z} l \right) - \left(m v_x(z) + \frac{\partial v_x(z)}{\partial z} l \right) \right) = -\frac{1}{3}nm \langle v \rangle \frac{\partial v_x(z)}{\partial z} l$$

Y por comparación con 1:

$$P_{zx} = -\frac{1}{3}nm \langle v \rangle l \frac{\partial v_x(z)}{\partial z} = -\eta \frac{\partial v_x(z)}{\partial z}$$

obtenemos el coeficiente de viscosidad:

$$\eta = \frac{1}{3}nml \langle v \rangle$$

Para un gas ideal monoatómico, equipartición de la energía establece $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2}k_B T \Rightarrow \frac{3}{2}k_B T = \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle$.

Si aproximamos nuevamente $\langle v^2 \rangle \approx \langle v \rangle^2 \Rightarrow 3k_B T \approx m \langle v \rangle^2$, obtenemos que $\langle v \rangle \approx \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$

$$\eta = \frac{1}{3} n m l \left(\frac{3 k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = n l \left(\frac{k_B T}{3} m \right)^{\frac{1}{2}} = n \left(\frac{k_B T}{3} m \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n}$$

$$\eta = \sqrt{\frac{m k_B T}{6 \sigma^2}}$$

A T constante η es independiente de la presión: si bien un incremento de presión lleva a un incremento de densidad y mayor cantidad de choques lo cual llevará a una reducción del camino libre medio y a un menor momento transmitido por molécula. En consecuencia, los efectos se compensan.

η crece con la temperatura en un gas, algo que es diferente en el caso de la mayoría de los líquidos. En el caso de gases, esta dependencia falla a altas temperaturas debido a que las moléculas no se comportan como esferas duras y el diámetro efectivo se incrementa incrementando la viscosidad.

Para esta parte les recomiendo "Concepts in thermal Physics" Blundell