

9. Fenómenos de transporte

9.1. Frecuencia de colisión

9.2. Recorrido libre medio

9.3. Transporte de cantidad de movimiento. Viscosidad

9.4. Transporte de energía. Conductividad térmica

9.5. Transporte de masa. Difusión

Se conocen como fenómenos de transporte a aquellos procesos físicos en los que tiene lugar un flujo de alguna magnitud física (masa, carga, cantidad de movimiento, energía) . Los fenómenos de transporte se originan porque en el sistema existe un gradiente de alguna magnitud física (tal como ya indicamos en el estudio de la TPI), es decir, porque el sistema no se encuentra en equilibrio termodinámico, aunque su estado pueda ser estacionario, es decir, invariable en el tiempo.

A escala microscópica, estos fenómenos pueden atribuirse al transporte molecular de dichas magnitudes físicas. Por ejemplo, la difusión es debida al transporte de partículas por unidad de volumen, la conducción térmica al transporte de energía, la conducción eléctrica al transporte de carga y la viscosidad al transporte de la cantidad de movimiento.

Pues bien, empíricamente se sabe que las causas de ese transporte deben ser atribuidas a la *no uniformidad* del número de partículas por unidad de volumen que poseen un valor determinado de la propiedad a considerar. Por ejemplo, cuando la concentración de partículas varía de un punto a otro del sistema, se origina la *difusión* de partículas; cuando el número de partículas por unidad de volumen posee una energía cinética que varía de un punto a otro, se produce la *conducción térmica*; considerando la cantidad de movimiento como magnitud transportada, se explica la *viscosidad* y, por último, si el número de partículas por unidad de volumen que tienen una carga eléctrica dada no es el mismo en todo punto, se observa un transporte de carga, lo que explica la *conducción eléctrica*.

Por lo tanto, todos estos fenómenos dependen de las colisiones que tienen lugar de forma aleatoria entre las partículas que constituyen el sistema. Por otra parte, ya hemos visto en el tema anterior que en el equilibrio, el vector velocidad media de las partículas que pertenecen a un mismo elemento de volumen es nulo, mientras que fuera del equilibrio, esta velocidad media tiene un valor no nulo. El análisis de dichos procesos mediante la teoría cinética de los gases perfectos desarrollada hasta aquí, nos permite interpretar los fenómenos de transporte desde el punto de vista molecular.

Así pues, el estudio riguroso de los fenómenos de transporte requiere el conocimiento de la distribución molecular en función del tiempo, ya que la magnitud transportada es función de la posición y del tiempo. En este tema vamos a abordar el estudio de estos fenómenos en los gases, por un método *simplificado* que conduce a expresiones aproximadas, basándonos en el

análisis de las colisiones entre las moléculas del gas.

Además, en las ecuaciones que rigen los citados flujos, figuran coeficientes indeterminados (coeficiente de difusión, conductividad térmica, conductividad eléctrica, viscosidad) cuyo conocimiento es imprescindible para poder resolver las ecuaciones diferenciales correspondientes, con las condiciones de frontera específicas de cada sistema. Trataremos también de dar una justificación molecular a dichos coeficientes.

Para poder llevar a cabo este análisis, debemos introducir previamente algunos conceptos.

9.1 Frecuencia de colisión

En el desarrollo de la teoría cinética del gas ideal, las moléculas que constituyen el gas se asimilan a pequeñas esferas (casi puntuales) rígidas, que sufren colisiones perfectamente elásticas entre sí y prácticamente instantáneas, o lo que es igual, no existen interacciones intermoleculares entre colisiones.

Como resultado de las colisiones, las moléculas no sólo conservan su cantidad de movimiento, sino también su energía cinética. Además, entre dos colisiones consecutivas, en ausencia de campos externos (el gravitatorio entre ellos) cada molécula se mueve en línea recta.

Como consecuencia de todo esto, las moléculas sufren en el transcurso del tiempo cambios bruscos y aleatorios (al azar) de dirección, describiendo así trayectorias en zig-zag, tal como se indica en la figura 1.

Vamos a analizar en primer lugar las colisiones entre las moléculas de gas y para ello, vamos a suponer que dichas moléculas son *esferas duras* de diámetro d , que se mueven a velocidad \bar{u} .

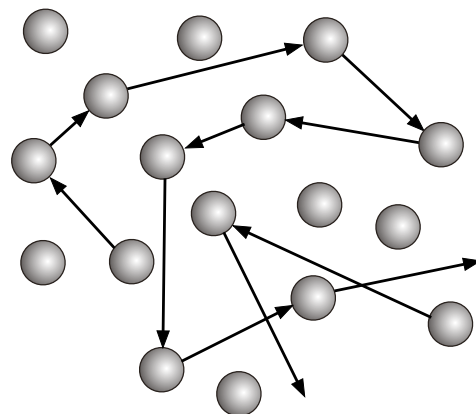


Fig. 1: Colisiones entre moléculas

Aunque hasta ahora hemos estudiado un gas monocomponente, para distinguir las partículas que colisionan y, de este modo, visualizar mejor el análisis de dichas colisiones, consideraremos un gas que está constituido por dos tipos diferentes de moléculas, las de tipo 1 (masa m_1 , diámetro d_1) y las de tipo 2 (masa m_2 , diámetro d_2), moviéndose a velocidades \bar{u}_1 y \bar{u}_2 . En la mezcla hay N_1 y N_2 moléculas de cada tipo, es decir, $n_1 = N_1/V$ y $n_2 = N_2/V$ moléculas por unidad de volumen de cada tipo, siendo V el volumen que ocupa la mezcla gaseosa.

Admitamos que se produce una colisión entre partículas de ambos tipos. En el instante en que se produce dicha colisión, la distancia entre los centros de las moléculas es $[(d_1 + d_2)/2] = d$, tal como se muestra en la figura 2. A esta distancia se le denomina *diámetro de colisión* o *diámetro efectivo*.

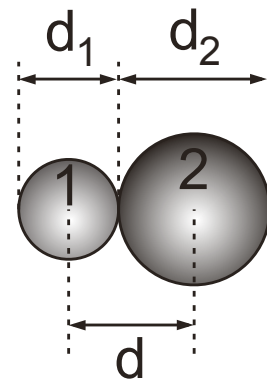


Fig. 2: Diámetro efectivo

Para calcular el número de colisiones que sufre la molécula de tipo 1, vamos a analizar el movimiento de una forma alternativa. Consideraremos que las moléculas de tipo 2 se encuentran en reposo, mientras que las de tipo 1 se mueven con una *velocidad relativa media* \bar{u}_{12} .

La molécula 1 recorre en un intervalo de tiempo dt una distancia $\bar{u}_{12} dt$, barriendo en su movimiento un cilindro de sección recta $\sigma = \pi d^2$, denominada *sección eficaz*, y cuyo volumen viene dado por

$$\pi d^2 \bar{u}_{12} dt = \sigma \bar{u}_{12} dt$$

En ese recorrido la molécula 1 colisionará con todas aquellas moléculas de tipo 2 cuyo centro diste menos que el *diámetro efectivo*, d , del eje del cilindro, es decir, puede colisionar con aquellas moléculas de tipo 2 cuyo centro se encuentre en el interior del cilindro barrido por la molécula tipo 1. El número de moléculas tipo 2 que cumplen esta condición es

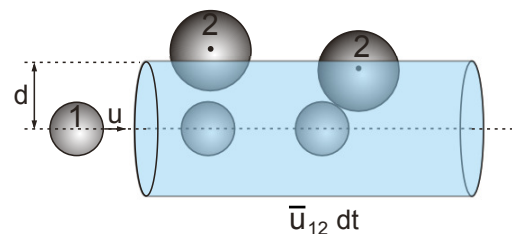


Fig. 3: Cilindro sección recta

$$n_2 V_{cilindro} = n_2 \pi d^2 \bar{u}_{12} dt = n_2 \sigma \bar{u}_{12} dt \tag{1}$$

y este número coincidirá con el número de colisiones que sufre la molécula tipo 1 con las de tipo 2, en dicho intervalo de tiempo.

Por lo tanto, el número de colisiones por unidad de tiempo, o **frecuencia de las colisiones**, vendrá entonces dada por

$$Z_1 = n_2 \pi d^2 \bar{u}_{12} = n_2 \sigma \bar{u}_{12} \quad (2)$$

Para determinar la velocidad relativa media, \bar{u}_{12} , debemos conocer no sólo los módulos de las velocidades de ambos tipos de moléculas, sino también su dirección. El ángulo que pueden formar entre sí los vectores velocidad de cada partícula al producirse la colisión está comprendido entre 0° y 180° , si bien teniendo en cuenta que hemos considerado las moléculas como esferas rígidas, no habrá en principio ninguna orientación privilegiada, y todas las situaciones son igualmente probables, con lo cual el valor medio del ángulo entre ambos vectores velocidad será de 90° .

Así, teniendo en cuenta la composición geométrica de la figura 4, la velocidad relativa media se puede obtener fácilmente

$$(\bar{u}_{12})^2 = (\bar{u}_1)^2 + (\bar{u}_2)^2 \quad (3)$$

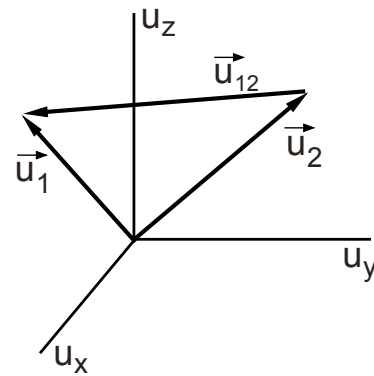


Fig. 4: Velocidad relativa media, \bar{u}_{12}

Teniendo en cuenta ahora la ecuación (8.30), podemos expresar la igualdad anterior en la forma

$$(\bar{u}_{12})^2 = \frac{8k_B T}{\pi} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) = \frac{8k_B T}{\pi \mu} \quad (4)$$

en dónde μ representa la *masa reducida* de las moléculas tipo 1 y 2.

Si llevamos esta expresión a la ecuación (2), obtenemos la frecuencia de colisiones de la

partícula tipo 1

$$Z_1 = \pi d^2 n_2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} = \pi d^2 \frac{N_2}{V} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \quad (5)$$

Finalmente, si queremos saber ahora la frecuencia total de colisiones tipo 1-2, basta con multiplicar la expresión anterior por el número de moléculas, N_1 , tipo 1 que hay, es decir

$$Z_{12} = N_1 \pi d^2 \frac{N_2}{V} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \quad (6)$$

si bien como la frecuencia de colisiones así expresada suele tomar valores muy altos, es más habitual expresar la frecuencia total de colisiones por unidad de volumen

$$z_{12} = \frac{Z_{12}}{V} = \pi d^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \frac{N_1 N_2}{V^2} \quad (7)$$

Volviendo ahora al comienzo de este desarrollo, si nuestro gas es monocomponente, las colisiones que pueden tener lugar son sólo entre moléculas del mismo tipo, 1-1 ó 2-2. En este caso, la ecuación (4) toma la forma

$$(\bar{u}_{11})^2 = 2 \frac{8k_B T}{\pi m_1} \Rightarrow \bar{u}_{11} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_1}} = \sqrt{2} \bar{u}_1 \quad (8)$$

y así, la ecuación (5) que nos da la frecuencia de colisión, se puede expresar

$$Z_1 = \pi d^2 n_1 \sqrt{2} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_1}} = \pi d^2 \frac{N_1}{V} \sqrt{2} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_1}} = \sqrt{2} \sigma n_1 \bar{u}_1 \quad (9)$$

y la frecuencia total de colisiones por unidad de volumen (7) vendrá dada por

$$z_{11} = \frac{1}{2} \frac{Z_{11}}{V} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi d^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_1}} \left(\frac{N_1}{V} \right)^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \bar{u}_1 n_1^2 \pi d^2 \quad (10)$$

el factor 1/2 se introduce porque si no se estarían contando las colisiones 1-2 y 2-1, que en este caso son iguales, como diferentes.

Expresada sin subíndices diferenciadores, la **frecuencia de las colisiones** que sufre cada molécula de un gas monocomponente viene dada por

$$Z = \sqrt{2} \pi d^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \left(\frac{N}{V} \right) = \sqrt{2} \sigma n \bar{u} \quad (11)$$

y la **frecuencia total de colisiones por unidad de volumen** para dicho gas monocomponente viene dada por

$$z = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi d^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \left(\frac{N}{V} \right)^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi d^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{2\pi m}} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \quad (12)$$

Igual que en otras ocasiones, para hacernos una idea del orden de magnitud de estas frecuencias de colisión, vamos a calcular la correspondiente al oxígeno a 298K y 1 atm. En este caso el diámetro molecular es 2,4 Å y la masa de una molécula es $26,559 \cdot 10^{-27}$ Kg con lo cual $Z = 2,8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ y $z = 3,4 \cdot 10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Vamos a comentar brevemente las limitaciones que tienen las expresiones anteriores, si tenemos en cuenta las simplificaciones en que nos hemos fundamentado. En primer lugar, hemos considerado esferas rígidas sin fuerzas de interacción entre ellas, excepto durante los choques, por lo que si existiesen fuerzas de interacción intermoleculares, podría haber orientaciones de las velocidades privilegiadas para las colisiones. Por otra parte, hemos considerado que todas las moléculas poseen la misma velocidad y, finalmente, hemos considerado sólo colisiones binarias. Esta última aproximación puede no originar desviaciones respecto a los valores obtenidos, si el gas está en condiciones de baja densidad (gas diluido), pero en condiciones de alta densidad, este tipo de colisiones múltiples deben ser tenidas en cuenta.

9.2 Recorrido libre medio

Una vez analizadas las colisiones entre las moléculas de gas, vamos a calcular el *recorrido libre medio*, λ , de éstas. La distancia recorrida por una molécula de un gas entre dos colisiones sucesivas no es constante. Sin embargo, el valor medio, λ , de dichas distancias es una característica del estado del gas y se conoce como **recorrido libre medio**. Para un gas puro, con una distribución de velocidades de Maxwell, podemos calcular la distancia recorrida por cada molécula entre colisiones, como el cociente entre la velocidad de la partícula (espacio por unidad de tiempo) y la frecuencia de las colisiones (colisiones por unidad de tiempo), todas ellas valores promedios. Así, para un gas *monocomponente* resultaría

$$\lambda = \frac{\bar{u}}{Z} = \frac{\bar{u}_1}{Z_1} = \frac{\bar{u}_1}{\sqrt{2} \sigma n_1 \bar{u}_1} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{V}{\sqrt{2} \sigma N} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \sigma p} \quad (13)$$

en dónde para la última igualdad hemos tenido en cuenta que, para un gas ideal, $N/V = p/k_B T$.

Concretando los resultados al ejemplo del oxígeno (298K, 1 atm), obtenemos $\lambda = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 1600 \text{ \AA}$, una distancia mucho mayor que el diámetro molecular ($\sim 2 \text{ \AA}$). Este valor indica que antes de que la molécula pueda recorrer la distancia entre las paredes del recipiente, por pequeño que éste fuese, sufrirá un gran número de colisiones con otras moléculas. En estas condiciones, las colisiones intermoleculares son mucho más frecuentes que las colisiones con las paredes del recipiente que contiene al gas. Al ir disminuyendo la presión, la situación se irá invirtiendo y a muy bajas presiones, las moléculas colisionarán con más frecuencia con las paredes que con el resto de las moléculas.

Como ya hemos dicho, la distancia recorrida por una molécula de un gas entre dos colisiones sucesivas no es constante. Procederemos ahora a determinar la *ley de distribución de recorridos libres*, es decir, qué fracción de moléculas recorren *sin colisionar* con otras una longitud comprendida entre x y $x + dx$ después de haber realizado una colisión.

Sea N_0 el número inicial de moléculas de un grupo, y sea N el número de moléculas de dicho grupo que no han efectuado ninguna colisión en una distancia x , *medida a lo largo del recorrido libre* de cada molécula. En la distancia siguiente, dx , cierto número de moléculas chocarán y dejarán de pertenecer al grupo. El número de moléculas que han chocado en esa distancia debe ser proporcional a N y a dx . Entonces la variación experimentada por N en ese trayecto dx será

$$dN = -P_c N dx \quad (14)$$

siendo P_c la probabilidad de colisionar, que no depende ni de N ni de x . El signo negativo es debido a que el número de moléculas del grupo ha *disminuido* a causa de los choques. Si separamos variables e integramos la expresión anterior, resulta

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -P_c \int_0^x dx \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{N}{N_0} = -P_c x \quad \Rightarrow \quad N = N_0 e^{-P_c x} \quad (15)$$

con lo cual

$$dN = -P_c N_0 e^{-P_c x} dx \quad (16)$$

en dónde dN representa el número de moléculas con recorridos libres comprendidos entre x y $x+dx$.

Por definición, el *recorrido libre medio* viene dado por

$$\lambda = \frac{\int_0^\infty x dN}{\int_0^\infty dN} = \frac{-P_c N_0 \int_0^\infty x e^{-P_c x} dx}{-P_c N_0 \int_0^\infty e^{-P_c x} dx} = \frac{1}{P_c} \quad (17)$$

lo que nos conduce a

$$\lambda = \frac{1}{P_c} \quad \Rightarrow \quad P_c = \sqrt{2} n \sigma \quad (18)$$

en dónde, para la última igualdad, hemos tenido en cuenta (13). A la inversa del recorrido libre medio se le denomina **sección eficaz de colisión**, α , y representa el promedio del número de colisiones por unidad de longitud. Así, teniendo en cuenta lo anterior, las ecuaciones (15) y (16) se pueden escribir como

$$N = N_0 e^{-x/\lambda} \quad \Rightarrow \quad \frac{N}{N_0} = e^{-x/\lambda} \quad (19)$$

y

$$dN = -\frac{N_0}{\lambda} e^{-x/\lambda} dx \quad \Rightarrow \quad \frac{dN}{N_0} = -e^{-x/\lambda} dx \quad (20)$$

La última expresión no es más que la **ley de distribución de recorridos libres**.

La ecuación (19) se conoce también como **ecuación de supervivencia** y representa el número de moléculas de un grupo de N_0 que no han colisionado (sobreviven) después de recorrer una distancia x . Esta ecuación aparece representada en la figura 5.

Se ha representado igualmente el valor $x/\lambda = 1$, es decir, $N/N_0 = e^{-1} = 0,37$ lo que

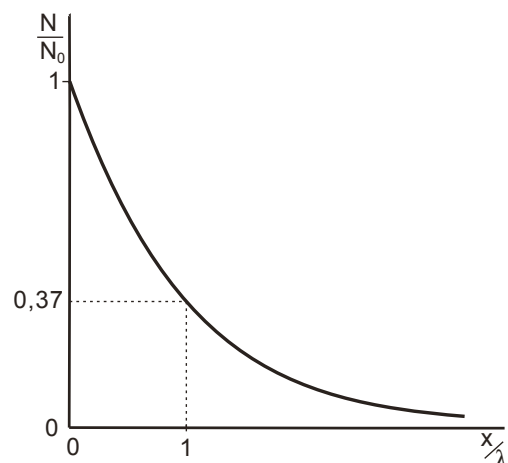


Fig. 5: Distribución de recorridos libres medios

indica que el 37% de las moléculas tienen un recorrido libre igual al recorrido libre medio.

Vamos a determinar ahora el valor medio de la altura por encima (o por debajo) del elemento dA , a la cual una molécula realiza su última colisión antes de alcanzar dicha superficie, y cruzarla si fuese imaginaria.

Sea Z la frecuencia de colisión de una molécula y n el número de dichas moléculas por unidad de volumen. El número total de colisiones que tienen lugar en un volumen dV en un tiempo dt viene dado por

$$\frac{1}{2} (Z dt)(n dV) \tag{21}$$

en dónde el factor $1/2$ se introduce para no contar una colisión dos veces, de forma análoga a como ya justificamos anteriormente. Por otra parte, por cada colisión que se produce se originan dos nuevos recorridos libres medios (las correspondientes a las velocidades de las partículas después del choque), por lo tanto el número de recorridos libres medios (nuevas trayectorias) originados a partir de dV es $(Z n dV dt)$. Además dichas trayectorias comienzan en todas direcciones con origen en dV .

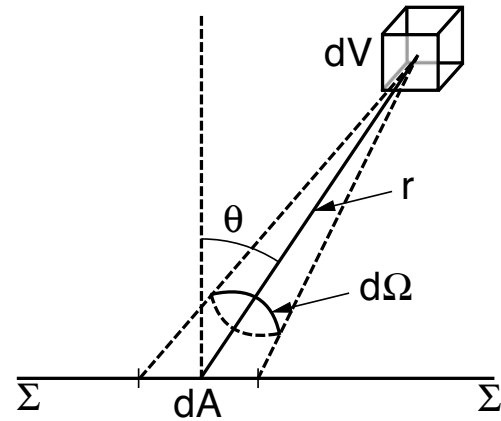


Fig. 6: Colisiones que tienen lugar en un dV

De estas trayectorias, saldrán hacia la superficie dA las que abarque el ángulo sólido $d\Omega = (\cos\theta dA/4\pi r^2)$, siendo θ el ángulo que forma el vector superficie \vec{dA} con la dirección radial, r . Por lo tanto saldrán hacia la superficie dA

$$(Z n dV dt) d\Omega = Z n dV dt \frac{\cos\theta dA}{4\pi r^2} \tag{22}$$

El número de moléculas que llegan a dA desde dV sin chocar, teniendo en cuenta la ecuación (19), será

$$\left[Z n dV dt \frac{\cos\theta dA}{4\pi r^2} \right] e^{-r/\lambda} = \left[Z n (r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi) dt \frac{\cos\theta dA}{4\pi r^2} \right] e^{-r/\lambda} \tag{23}$$

reordenando la expresión anterior, resulta

$$\frac{Z n}{4\pi} dA dt e^{-r/\lambda} dr \operatorname{sen}\theta \cos\theta d\theta d\phi \quad (24)$$

con lo cual el número total de partículas que alcanza dA desde *todas* las direcciones y distancias a dA vendrá dado por

$$dN \equiv \frac{Z n}{4\pi} dA dt \int_0^\infty e^{-r/\lambda} dr \int_0^{\pi/2} \operatorname{sen}\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{1}{4} Z n dA dt \lambda \quad (25)$$

en dónde para la última igualdad también hemos tenido en cuenta las ecuaciones (17) y (18). Además de la ecuación (13) obtenemos $\lambda Z = \bar{u}$, con lo cual la expresión anterior resulta

$$dN \equiv \frac{1}{4} \bar{u} n dA dt \quad (26)$$

que es idéntico resultado al obtenido en el tema anterior, (8.61), que nos proporciona el número de partículas que chocan contra una pared, por unidad de superficie y unidad de tiempo, sin haber tenido en cuenta las colisiones. Por lo tanto el número de moléculas que alcanzan la superficie estudiada, por unidad de área y unidad de tiempo, teniendo en cuenta las colisiones da el mismo resultado que sin analizar las colisiones.

Por otra parte, la altura de dV sobre la superficie dA viene dada por $r \cos\theta$, por lo tanto la altura promedio de las moléculas que llegan a dA sin chocar, será el cociente entre el número de moléculas que llegan dA sin chocar multiplicado por $(r \cos\theta)$ y el número total de partículas que llegan sin chocar

$$\bar{d} = \frac{\int \int \int (r \cos\theta) dN}{\int \int \int dN}$$

Teniendo en cuenta la ecuación (24), una vez simplificado, resulta

$$\bar{d} = \frac{\int_0^\infty r e^{-r/\lambda} dr \int_0^{\pi/2} \operatorname{sen}\theta \cos^2\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi}{\int_0^\infty e^{-r/\lambda} dr \int_0^{\pi/2} \operatorname{sen}\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi} = \frac{2}{3} \lambda \quad (27)$$

es decir, antes de chocar contra la superficie dA , en promedio la última colisión sufrida por las partículas ha tenido lugar a una altura desde dA dada por $(2\lambda/3)$.

9.3 Transporte de cantidad de movimiento. Viscosidad

Vamos a comenzar por el estudio del **transporte de la cantidad de movimiento**, que nos va a permitir dar una justificación molecular del coeficiente de viscosidad.

Consideremos en el interior de un gas dos placas paralelas, una fija (por ejemplo, la inferior) y otra móvil (la superior), separadas entre sí una distancia pequeña en comparación con las dimensiones de las placas. Si aplicamos a la placa superior una fuerza que la obligue a desplazarse con velocidad constante y paralelamente a la placa fija (inferior), se ha comprobado empíricamente que se origina una distribución de velocidades en el seno del fluido, tal como se representa en la figura 7.

Pues bien, admitiendo que la velocidad de la placa móvil es lo suficientemente pequeña como para que el régimen de movimiento se mantenga laminar, esta distribución de velocidades viene dada por la *ecuación de Navier-Stokes* (o *ley de Newton de la viscosidad*) que, para el movimiento unidimensional aquí analizado, toma la forma

$$\frac{F_x}{A} = \eta \frac{du_x}{dy} = \tau_{xy} \quad (28)$$

en dónde η representa el **coeficiente de viscosidad absoluta** del gas, definido positivo, A el área de las placas, sobre la que actúa una fuerza de componente F_x en el eje x , du/dy es el gradiente de velocidades en la dirección del eje y .

El cociente F_x/A es la fuerza tangencial por unidad de superficie, τ_{xy} , que ejercen entre sí las capas adyacentes del fluido, de tal manera que la capa más rápida empuja a la adyacente más lenta en la dirección del movimiento y, viceversa, la capa más lenta frena a adyacente más rápida. Este cociente tiene dimensiones de M/LT^2 , es decir, representa el *flujo de cantidad de movimiento por unidad de superficie y de tiempo*, J_p , en la dirección perpendicular al movimiento (vertical en nuestro caso).

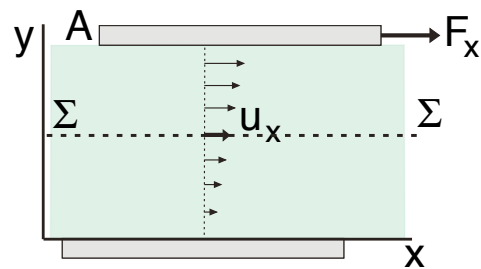


Fig. 7: Viscosidad

Situemos un sistema de referencia, tal como el indicado, y representemos una superficie virtual Σ entre las placas y a una altura arbitraria sobre la placa fija. Supongamos que u_x es la componente x de la velocidad del gas en esa posición.

Las moléculas que atraviesan Σ y que provienen de la parte superior han tenido, en promedio, su última colisión a una altura $(2\lambda/3)$, ecuación (27), por encima de Σ , y en esa posición la componente x de la velocidad sería

$$u_x + \frac{2}{3} \lambda \frac{du_x}{dy} \quad (29)$$

y como el número de moléculas que atraviesan Σ por unidad de área y de tiempo, después de su última colisión es, según (26), $(\bar{u}n/4)$, la cantidad de movimiento transportada hacia abajo a través de Σ , por unidad de superficie y unidad de tiempo, es

$$\frac{1}{4} m \bar{u} n \left(u_x + \frac{2}{3} \lambda \frac{du_x}{dy} \right)$$

y de forma análoga, la cantidad de movimiento transportada hacia arriba a través de Σ , por unidad de superficie y unidad de tiempo será

$$\frac{1}{4} m \bar{u} n \left(u_x - \frac{2}{3} \lambda \frac{du_x}{dy} \right)$$

con lo cual el transporte neto de componente x de la cantidad de movimiento por unidad de superficie desde la parte superior a la inferior vendrá dado por

$$\frac{1}{3} m \bar{u} n \lambda \frac{du_x}{dy} \quad (30)$$

Al plantear la igualdad anterior a partir de la suma de las dos contribuciones, hemos hecho la hipótesis de **equilibrio local**¹, en el mismo sentido que lo planteamos en la TPI, o de lo contrario el sistema no tendría por qué obedecer la ley de distribución de velocidades de Maxwell. Teniendo en cuenta ahora la segunda ley de Newton

¹ Nótese que hemos supuesto que el movimiento de la placa era lento y, en consecuencia, el gradiente de velocidades será pequeño

$$J_p = \frac{F_x}{A} = \frac{1}{3} m \bar{u} n \lambda \frac{du_x}{dy} \quad (31)$$

y la ecuación de Navier-Stokes (28), obtenemos la relación entre el coeficiente de viscosidad y magnitudes moleculares

$$\tau_{xy} = \eta \frac{du}{dy} = \frac{1}{3} m \bar{u} n \lambda \frac{du_x}{dy} \quad \Rightarrow \quad \eta = \frac{1}{3} m \bar{u} n \lambda \quad (32)$$

Esta relación se puede expresar de otras formas equivalentes, si se tienen en cuenta relaciones obtenidas anteriormente (13) y (8.30)

$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m \bar{u}}{\sigma} = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m}{\sigma} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{MRT}}{N_A \sigma} \quad (33)$$

La relación entre η y \sqrt{T} está empíricamente contrastada. De esta relación, es fácil ver que la medida de la viscosidad de un gas puede proporcionar información acerca del tamaño de las moléculas.

Volviendo sobre el orden de magnitud del coeficiente de viscosidad, para el caso del oxígeno a 298K, se obtiene un valor de $\eta = 13,7 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, a través del cálculo de la sección eficaz.

9.4 Transporte de energía por calor. Conductividad térmica

El siguiente fenómeno de transporte que vamos a analizar es el de la difusión térmica en un gas, que se pone de manifiesto cuando existe una diferencia de temperatura entre distintas regiones de la masa gaseosa, lo que provoca un flujo térmico desde las regiones a mayor temperatura hacia las regiones a menor temperatura. Como no existe desplazamiento global de materia, ni variación macroscópica de la energía del sistema, ni se pone en juego trabajo mecánico, este flujo térmico es un flujo *no convectivo* de energía interna en un gas, puesto que el calor *no* es una energía, sino un transporte de energía. El análisis de este tipo de transporte nos va a permitir dar una justificación molecular del **coeficiente de conductividad térmica** o simplemente *conductividad térmica* del gas.

Para ello, seguiremos un razonamiento análogo al empleado en el caso anterior.

Supongamos que las placas paralelas, de área A , se encuentran en este caso en reposo, pero a distintas temperaturas, siendo mayor la temperatura de la placa superior (por ejemplo) que la de la placa inferior. Situamos un sistema de referencia y representamos una superficie imaginaria Σ en el interior del gas, colocada entre las armaduras.

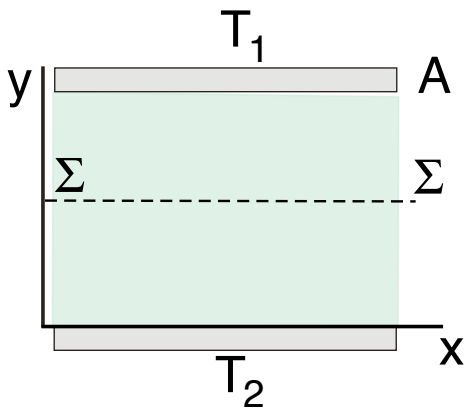


Fig. 8: Conductividad térmica

Vamos a notar por T a la temperatura de dicha superficie. Pues bien, empíricamente se ha comprobado que se origina un flujo térmico, calor que fluye a través de la superficie por unidad de área y unidad de tiempo, que responde a la *ley de Fourier* y que para el caso unidimensional toma la forma

$$J_{u,y} = \frac{\dot{Q}}{A} = -\kappa \frac{dT}{dy} \quad (34)$$

el signo menos es debido a que el calor circula desde las regiones a mayor temperatura hacia las de temperaturas más bajas. El coeficiente κ es el **coeficiente de conductividad térmica**, o simplemente **conductividad térmica** del gas, definido positivo.

Tal como vimos antes, las moléculas que atraviesan Σ y que provienen de la parte superior, han tenido en promedio su última colisión a una altura $(2\lambda/3)$, ecuación (27), por encima de Σ , siendo la temperatura a esa altura

$$T + \frac{2}{3}\lambda \frac{dT}{dy} \quad (35)$$

Por otra parte sabemos que el número de moléculas que atraviesan Σ , por unidad de área y de tiempo, después de su última colisión es, según (26), $(\bar{u}n/4)$, y como la energía de una molécula con f grados de libertad es, según el principio de equipartición de la energía (ecuación 8.55), $f k_B T/2$, podemos concluir que la energía transportada hacia abajo a través de Σ , por unidad de área y de tiempo, es

$$\frac{1}{4} n \bar{u} \frac{f}{2} k_B \left(T + \frac{2}{3} \lambda \frac{dT}{dy} \right)$$

y análogamente, la energía transportada hacia arriba a través de Σ es

$$\frac{1}{4} n \bar{u} \frac{f}{2} k_B \left(T - \frac{2}{3} \lambda \frac{dT}{dy} \right)$$

Así, el flujo neto de energía hacia arriba, por unidad de área y unidad de tiempo, será

$$J_{u,y} = -\frac{1}{6} n \bar{u} f k_B \lambda \left(\frac{dT}{dy} \right) \quad (36)$$

igualando esta expresión a la (34) obtenemos la relación entre la *conductividad térmica* y magnitudes moleculares

$$\kappa = \frac{1}{6} n \bar{u} f k_B \lambda \quad (37)$$

y al igual que en el caso anterior, esta ecuación puede adoptar otras formas, sin más que tener en cuenta las ecuaciones (13), (8.30) y (8.57)

$$\kappa = \frac{1}{3} n \bar{u} \lambda \frac{c_v}{N_A} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \frac{c_v}{N_A \sigma} \quad (38)$$

en dónde c_v representa el calor específico molar. Esta expresión pone de manifiesto que, igual que sucede con la viscosidad, la conductividad térmica depende de \sqrt{T} . Finalmente, si dividimos entre sí las ecuaciones (38) y (33) se obtiene una relación entre el coeficiente de viscosidad y la conductividad térmica

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c_v}{M} \Rightarrow \frac{\eta c_v}{\kappa M} = 1 \quad (39)$$

En la práctica, este cociente no es siempre la unidad, pues sólo hemos considerado el caso ideal en que las fuerzas intermoleculares son nulas, excepto durante las colisiones. Sin embargo, el orden de magnitud sí es correcto. Pues bien, en la práctica la relación anterior se expresa

$$\frac{\eta c_v}{\kappa M} = \frac{1}{C}$$

en dónde C es la *constante de Knudsen*.

9.5 Transporte de masa. Difusión

Por último, vamos a analizar el transporte de masa por difusión de partículas. Indicar antes que existen dos formas de transferencia de masa, la debida a un desplazamiento macroscópico de materia y la *difusión* que no requiere tal desplazamiento. Vamos a poner un ejemplo aclaratorio. La producción de un gas con un olor característico, como por ejemplo SH_2 , en una esquina de una sala, se detecta con mucha rapidez en la esquina opuesta a ella, aún en ausencia de cualquier corriente de aire. Esta es una prueba de que las moléculas se difunden. Se puede decir que esta difusión sería prácticamente instantánea si no hubiese choques.

El análisis de este fenómeno, teniendo en cuenta los choques, es algo más complicado que los dos procesos estudiados anteriormente y, para simplificar su estudio, vamos a considerar solamente la *auto-difusión* de un gas, es decir, las moléculas que se difunden son iguales pero están distribuidas de forma no uniforme. Además, consideraremos que el recipiente que contiene al gas tiene dimensiones mucho mayores que el recorrido libre medio y que la presión en el interior del gas es uniforme, pues sino se originaría un flujo macroscópico.

En el caso de la difusión, la relación empírica que nos indica el flujo de masa que atraviesa una superficie por difusión, por unidad de superficie y unidad de tiempo, viene dada por la *ley de Fick*, que para el caso unidimensional se expresa en la forma

$$J_{n,x} = -D \frac{dn}{dx} \quad (40)$$

en dónde n es el número de partículas por unidad de volumen en un punto y en un instante dados y D es el **coeficiente de difusión**, definido positivo, aunque en nuestro caso sería, más propiamente, coeficiente de *autodifusión*. El signo menos nos indica que el flujo se establece en el sentido en el que la concentración disminuye. Vamos a tratar de establecer una relación entre D y magnitudes moleculares, por un procedimiento similar al de los casos anteriormente estudiados.

Supongamos una superficie imaginaria Σ en el interior de una masa gaseosa, tal como se indica en la figura 9, en dónde ya hemos situado un sistema de referencia. Admitamos que dn/dx es uniforme y positivo, es decir, la concentración es mayor en las regiones de la derecha que en

las de la izquierda. Si n_0 es la concentración en Σ , la concentración a una distancia x de Σ será

$$n = n_0 + x \frac{dn}{dx}$$

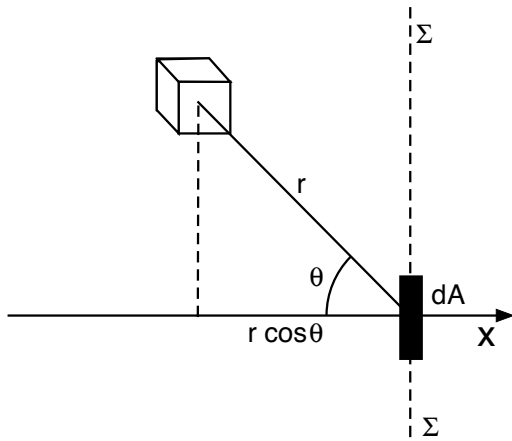


Fig. 9: Difusión

El número de moléculas que llegan a dA desde dV sin chocar, teniendo en cuenta la ecuación (24), será

$$\frac{Z n}{4\pi} dA dt e^{-r/\lambda} dr \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi \quad (41)$$

en este caso no podemos emplear el resultado de haber integrado dicha expresión, ecuación (26), porque ahora $n = f(x) = f'(r)$.

Si ahora tenemos en cuenta ahora que

$$x = r \cos\theta \quad \Rightarrow \quad n = n_0 + r \cos\theta \frac{dn}{dx}$$

al sustituir en la ecuación anterior nos conduce a

$$\frac{Z n_0}{4\pi} dA dt e^{-r/\lambda} dr \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi + \frac{Z}{4\pi} \frac{dn}{dx} dA dt e^{-r/\lambda} dr \sin\theta \cos^2\theta d\theta d\phi \quad (42)$$

Por lo tanto, el número total de partículas que cruzan dA hacia la izquierda en un tiempo dt sin chocar, se obtiene integrando la expresión anterior entre 0 e ∞ para r , entre 0 y $\pi/2$ para θ y entre 0 y 2π para ϕ . Realizada esta operación, se obtiene

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4\pi} Z n_0 dA dt \frac{1}{2} \lambda 2\pi + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi} Z \frac{dn}{dx} dA dt \frac{1}{3} \lambda^2 2\pi \\ & = \frac{1}{4} Z n_0 dA dt \lambda + \frac{1}{6} Z \frac{dn}{dx} dA dt \frac{1}{3} \lambda^2 \end{aligned} \quad (43)$$

y el número de partículas que cruzan dA hacia la derecha en un tiempo dt sin chocar, se obtiene de forma análoga a la anterior, pero en sustituyendo n por $n_0 - x \frac{dn}{dx}$, pues recordemos que inicialmente hicimos la suposición de que la concentración era mayor en las regiones de la derecha que de la izquierda. Así, al realizar las integrales correspondientes, obtenemos

$$\frac{1}{4} Z n_0 dA dt \lambda - \frac{1}{6} Z \frac{dn}{dx} dA dt \frac{1}{3} \lambda^2 \quad (44)$$

En consecuencia el número neto de partículas que cruzan Σ sin chocar, de izquierda a derecha, por unidad de área y unidad de tiempo viene dado por

$$J_{n,x} = -\frac{1}{3} \lambda^2 Z \frac{dn}{dx} \quad (45)$$

y al igualar esta expresión a la ley de Fick, ecuación (40), se obtiene

$$D = \frac{1}{3} \lambda^2 Z = \frac{1}{3} \bar{u} \lambda = \frac{1}{3} \bar{u} \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{1}{n \sigma} \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}} \quad (46)$$

de dónde es inmediato deducir que las moléculas se difunden con mayor rapidez, cuanto más rápidas sean y como la velocidad para un gas de masa molecular M varía, a una temperatura dada, según $1/\sqrt{M}$, la difusión es tanto más rápida, cuanto más ligeras sean las moléculas. Esto último constituye la *ley de Graham*, que es de utilidad, entre otras cosas, para la separación de isótopos.

Teniendo en cuenta la primera de las igualdades de la ecuación (33) y la tercera de las igualdades de la ecuación (46), dividiendo entre sí ambas expresiones obtenemos

$$\frac{\eta}{D} = m n = m \frac{N}{V} = \rho \quad (47)$$

en dónde m es la masa de cada molécula y ρ es la densidad del gas. La ecuación anterior nos da la relación entre esas tres propiedades físicas de la masa gaseosa.