

Cinética y dinámica química

22-I

Andrés Cedillo

Dept. Química, UAM-Iztapalapa, México

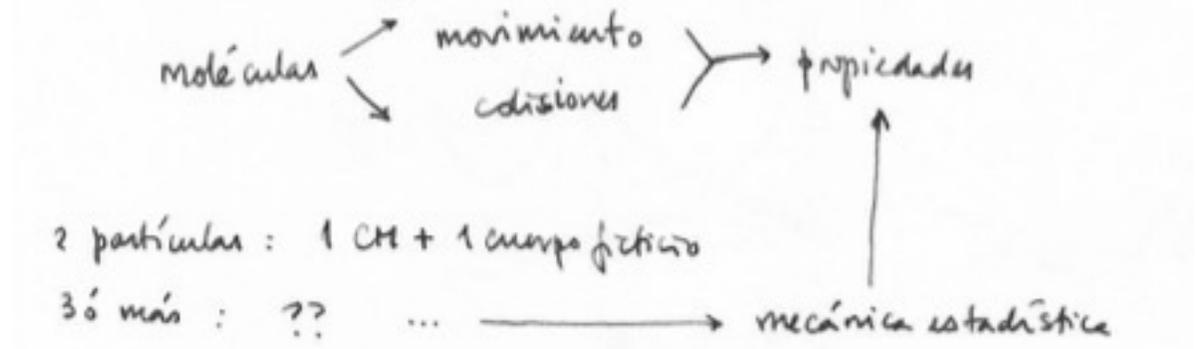
Cinética y dinámica química

- 1. La teoría de las colisiones.
 - 2. La teoría cinética de los gases y las propiedades de transporte.
 - 3. La cinética química.
 - 4. La teoría de la velocidad de reacción.
-
- Texto: Berry, Rice & Ross, Physical Chemistry, 2nd ed., Oxford (2000), caps. 27, 28 y 30.
-
- www.fqt.izt.uam.mx/cedillo

2. La teoría cinética de los gases y las propiedades de transporte.

Muchas moléculas.

En un sistema químico hay muchas moléculas. Así que no es posible analizar a cada una de ellas.



Contenido

2.1. Las funciones de distribución.

2.2. La frecuencia de las colisiones en un gas diluido.

2.3. La evolución de la distribución de velocidades en el tiempo.

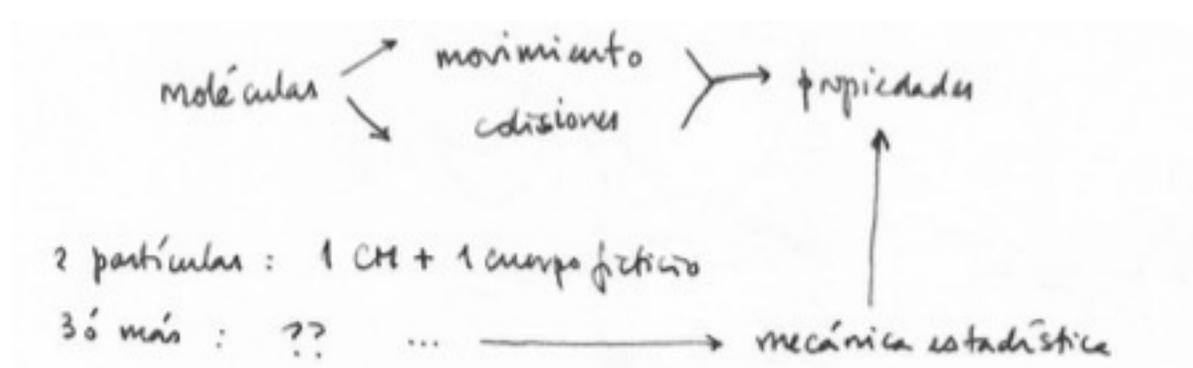
2.4. La distribución de Maxwell-Boltzmann.

2.5. La frecuencia de las colisiones de las esferas duras.

2.6. Los flujos de las partículas, la energía y el momento.

2.7. La efusión.

2.8. Las propiedades de transporte.



2.1. Las funciones de distribución.

Para evitar confusiones, en este material se usa una notación diferente al texto.

$F = F(r, v, t)$: distribución espacial de velocidades.

$f = f(v, t)$: distribución de velocidades.

Vol : volumen del sistema.

N : número de moléculas en el sistema.

LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN.

La distribución de velocidades representa al número de moléculas por unidad de volumen con velocidad entre \vec{v} y $\vec{v} + d\vec{v}$.

En el estado de equilibrio, un sistema es espacialmente homogéneo y no cambia macroscópicamente en el tiempo.

La función $F(\vec{r}, \vec{v}, t)$ indica el número de moléculas por unidad de volumen entre \vec{r} y $\vec{r} + d\vec{r}$, con velocidad entre \vec{v} y $\vec{v} + d\vec{v}$, al tiempo t .

$$f(\vec{v}, t) = \int_{\text{Vol}} F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r}$$

La distribución promedio de velocidades es $f(\vec{v}, t)/\text{Vol}$.

El número de moléculas está dado por $N = \int f(\vec{v}, t) d\vec{v}$.

La densidad promedio de partículas corresponde a $n = N/\text{Vol}$.

2.1.(2)

Uso de la densidad de probabilidad.

LAS DENSIDADES DE PROBABILIDAD.

$$f(\vec{v}, t) = \frac{f(\vec{v}, t)}{N} \quad \int f(\vec{v}, t) d\vec{v} = 1$$

$f(\vec{v}, t)\Delta\vec{v}$ representa la probabilidad de encontrar a una molécula con velocidad entre \vec{v} y $\vec{v} + \Delta\vec{v}$, at tiempo t.

EJEMPLO. LA DISTRIBUCIÓN DE LA MAGNITUD DE LA VELOCIDAD.

La función $P(v, t)\Delta v$ representa la probabilidad de encontrar a una molécula con magnitud de la velocidad entre v y $v + \Delta v$.

Se usan coordenadas esféricas para representar al vector de velocidad:

$$v_x = v \sin \theta \cos \phi \quad \vec{v} = (v, \theta, \phi)$$

$$v_y = v \sin \theta \sin \phi \quad d\vec{v} = v^2 \sin \theta d\phi d\theta dv$$

$$v_z = v \cos \theta \quad f(\vec{v}, t) = f(v, \theta, \phi, t)$$

$$P(v, t)dv = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} f(\vec{v}, t) v^2 \sin \theta d\theta d\phi dv = v^2 \cdot \int f(\vec{v}, t) d\Omega \cdot dv$$

Para un gas isotrópico, f no depende de los ángulos θ y ϕ ,

$$P(v, t) = 4\pi v^2 f(\vec{v}, t)$$

2.1.(3)

Otras densidades de probabilidad.

También hay probabilidades dependientes de la posición:

$$\mathfrak{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) \equiv \frac{F(\vec{r}, \vec{v}, t)}{N} \quad \int \mathfrak{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} d\vec{r} = 1$$

$$f(\vec{v}, t) = \int \mathfrak{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} \quad \text{probabilidad de velocidades}$$

$$\int \mathfrak{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} \quad \text{probabilidad en el espacio}$$

$$\frac{N}{\text{Vol}} \int \mathfrak{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} \quad \text{densidad en cada punto}$$

2.2. La frecuencia de las colisiones en un gas diluido.

En cada fuente, la especie química tiene su densidad y su función de distribución.

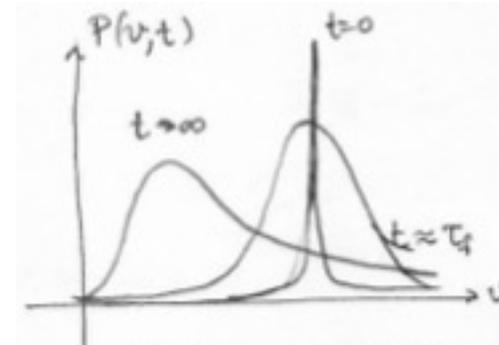
Molécula 1 n_1 $f_1(\vec{v}_1, t)$

Molécula 2 n_2 $f_2(\vec{v}_2, t)$

z_{12} es el número total de colisiones entre moléculas tipo 1 con las moléculas de tipo 2 por unidad de volumen, por unidad de tiempo.

El estado de equilibrio se alcanza por medio de las colisiones.

En un gas diluido en estado de equilibrio, la distribución de velocidades es una distribución del tipo Maxwell-Boltzman .



τ_f representa el tiempo promedio de una colisión.

En un experimento de haces moleculares, el número total de colisiones es τz_{12} .

$$\tau z_{12}(\vec{v}_1, \vec{v}_2) = \int \sigma(v, \chi, \phi) \cdot n_1 f_1(\vec{v}_1, t) \Delta \vec{v}_1 \cdot n_2 f_2(\vec{v}_2, t) \Delta \vec{v}_2 \cdot \tau v \sin \chi d\chi d\phi$$

$$z_{12}(\vec{v}_1, \vec{v}_2) = n_1 n_2 \cdot \int \sigma(v, \chi, \phi) \sin \chi d\chi d\phi \cdot f_1(\vec{v}_1, t) f_2(\vec{v}_2, t) v \Delta \vec{v}_1 \Delta \vec{v}_2$$

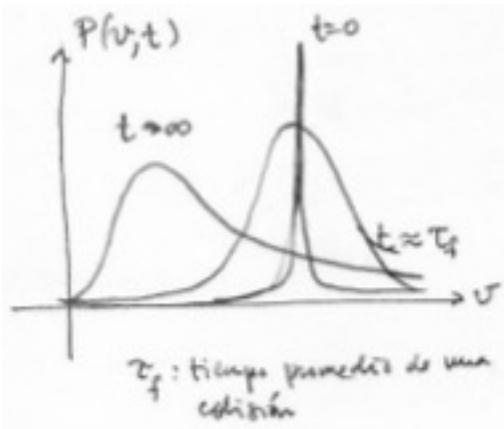
En un gas, el número total de colisiones por unidad de volumen y de tiempo:

$$Z_{12} = \int z_{12}(\vec{v}_1, \vec{v}_2) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2$$

$$Z_{12} = n_1 n_2 \int_{\vec{v}_1} \int_{\vec{v}_2} \cdot \int \sigma(v, \chi, \phi) d\Omega \cdot v f_1(\vec{v}_1, t) f_2(\vec{v}_2, t) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2$$

2.3. La evolución de la distribución de velocidades en el tiempo.

La función de distribución evoluciona en el tiempo debido a las colisiones moleculares.



Inicio $\xrightarrow{\text{colisiones}}$ equilibrio

El número de moléculas por unidad de volumen con velocidad entre \vec{v}_1 y $\vec{v}_1 + d\vec{v}_1$ es $n_1 f_1(\vec{v}_1, t) d\vec{v}_1$.

Procesos que alteran la distribución de velocidades:

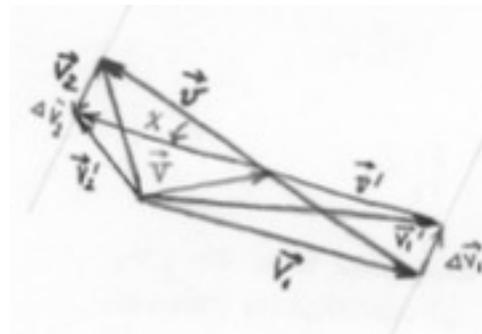
$$\text{a) } M_1(\vec{v}_1) + M_2(\vec{v}_2) \longrightarrow M_1(\vec{v}'_1) + M_2(\vec{v}'_2)$$

$$\Delta^- \equiv \int z_{12}(\vec{v}_1, \vec{v}_2) d\vec{v}_2$$

$$\text{b) } M_1(\vec{v}'''_1) + M_2(\vec{v}'''_2) \longrightarrow M_1(\vec{v}_1) + M_2(\vec{v}''_2)$$

$$\Delta^+ \equiv \int z_{12}(\vec{v}_1 - \Delta\vec{v}_1, \vec{v}''_2 - \Delta\vec{v}_2) d\vec{v}''_2$$

en donde $\Delta\vec{v}_1 \equiv \vec{v}_1 - \vec{v}'''_1$ y $\Delta\vec{v}_2 \equiv \vec{v}''_2 - \vec{v}'''_2$.



De la conservación del ímpetu del centro de masa, $\Delta\vec{v}_1$ y $\Delta\vec{v}_2$ están relacionadas:

$$M\vec{V} = m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2 = m_1\vec{v}'_1 + m_2\vec{v}'_2$$

$$\vec{0} = m_1\Delta\vec{v}_1 + m_2\Delta\vec{v}_2$$

$$\Delta\vec{v}_2 = -\frac{m_1}{m_2}\Delta\vec{v}_1$$

Dado que $v = v'$, $\Delta\vec{v}_1$ depende de χ .

2.3.(2)

La ecuación de Boltzmann.

EL BALANCE DE LAS COLISIONES.

$$\begin{aligned} n_1 \frac{d\mathbf{f}_1(\vec{v}_1, t)}{dt} d\vec{v}_1 &= \int z_{12}(\vec{v}_1 - \Delta\vec{v}_1, \vec{v}_2 - \Delta\vec{v}_2) d\vec{v}_2 - \int z_{12}(\vec{v}_1, \vec{v}_2) d\vec{v}_2 \\ &= \int_{\vec{v}_2} \int_{\Omega} n_1 n_2 v \sigma(v, \chi, \phi) \mathbf{f}_1(\vec{v}_1 - \Delta\vec{v}_1, t) \mathbf{f}_2(\vec{v}_2 - \Delta\vec{v}_2, t) d\Omega d\vec{v}_2 d\vec{v}_1 \\ &\quad - \int_{\vec{v}_2} \int_{\Omega} n_1 n_2 v \sigma(v, \chi, \phi) \mathbf{f}_1(\vec{v}_1, t) \mathbf{f}_2(\vec{v}_2, t) d\Omega d\vec{v}_2 d\vec{v}_1 \end{aligned}$$

$$\frac{d\mathbf{f}_1(\vec{v}_1, t)}{dt} = n_2 \int_{\Omega} v \sigma(v, \chi, \phi) \cdot \int_{\vec{v}_2} [\mathbf{f}_1(\vec{v}_1 - \Delta\vec{v}_1, t) \mathbf{f}_2(\vec{v}_2 - \Delta\vec{v}_2, t) - \mathbf{f}_1(\vec{v}_1, t) \mathbf{f}_2(\vec{v}_2, t)] d\vec{v}_2 \cdot d\Omega$$

Esta ecuación integrodiferencial no lineal es la ecuación de Boltzmann y no tiene una solución general. Por esta razón, sólo se conocen algunas soluciones particulares.

2.3.(3)

La distribución en el estado de equilibrio.

LA DISTRIBUCIÓN DE EQUILIBRIO.

En un estado de equilibrio, $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{df}{dt} = 0$:

$$f_1^{\text{eq}}(\vec{v}_1 - \Delta\vec{v}_1) f_2^{\text{eq}}(\vec{v}_2 - \Delta\vec{v}_2) = f_1^{\text{eq}}(\vec{v}_1) f_2^{\text{eq}}(\vec{v}_2) \longrightarrow \Delta^+ = \Delta^-$$

$$f_1^{\text{eq}}(\vec{v}'_1) f_2^{\text{eq}}(\vec{v}'_2) = f_1^{\text{eq}}(\vec{v}_1) f_2^{\text{eq}}(\vec{v}_2)$$

$$\ln f_1^{\text{eq}}(\vec{v}'_1) + \ln f_2^{\text{eq}}(\vec{v}'_2) = \ln f_1^{\text{eq}}(\vec{v}_1) + \ln f_2^{\text{eq}}(\vec{v}_2)$$

HIPÓTESIS: $\ln f^{\text{eq}}$ sólo depende de los invariantes de la colisión.

$$\left\{ E_{\text{cin}}, \vec{P}, \vec{L}, v \right\}$$

LA DISTRIBUCIÓN DE EQUILIBRIO DE MAXWELL-BOLTZMANN.

$$\ln f^{\text{eq}} = \alpha + \beta \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) \quad f^{\text{eq}}(v) = A \exp \left(- \frac{m v^2}{2 k_B T} \right)$$

2.3.(4)

EL TEOREMA H DE BOLTZMANN.

$$H \equiv \int f(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t) d\vec{v}$$
$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

En el estado de equilibrio, $\frac{df^{\text{eq}}}{dt} = 0$

$$\frac{dH^{\text{eq}}}{dt} = 0$$

La entropía de Boltzmann.

$$S_{\text{Boltz}} \equiv -k_B H$$

$$S^{\text{eq}} = S^{\text{max}}$$

2.4. La distribución de Maxwell-Boltzmann.

Una función de distribución de equilibrio.

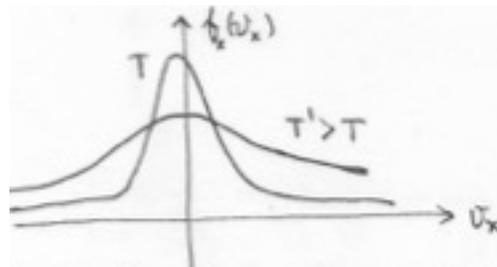
Revisar: la integración de funciones exponenciales.

Ejercicio. Verifique la integración de las expresiones de esta sección.

LA DISTRIBUCIÓN DE MAXWELL-BOLTZMANN.

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right), \quad \int f(\vec{v}) d\vec{v} = 1$$

$$\begin{aligned} \int f(\vec{v}) d\vec{v} &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z \\ &= \left[\left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \right]^3 = \left[\left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{2k_B T \pi}{m}} \right]^3 = 1 \end{aligned}$$



$$f_x(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right), \quad \int_{-\infty}^{\infty} f_x(v_x) dv_x = 1$$

$$f(\vec{v}) d\vec{v} = f_x(v_x) dv_x f_y(v_y) dv_y f_z(v_z) dv_z$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = 2 \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = 2 \int_0^{\infty} e^{-u^2} du \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = 2 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}; \left[u^2 \equiv \frac{mv^2}{2k_B T} \right]$$

2.4.(2)

La función de distribución de probabilidades permite evaluar el promedio de las variables del sistema.

$$\langle \vec{v} \rangle = \int \vec{v} f(\vec{v}) d\vec{v} = \begin{bmatrix} \langle v_x \rangle \\ \langle v_y \rangle \\ \langle v_z \rangle \end{bmatrix}, \quad \langle v_i \rangle = \int v_i f(\vec{v}) d\vec{v}$$

EJEMPLO. $\langle v_z \rangle = \int v_z f(\vec{v}) d\vec{v}$

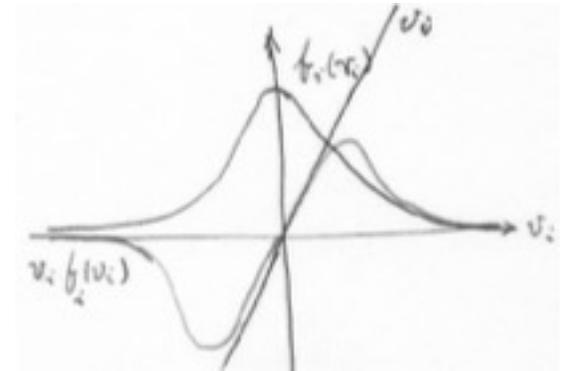
$$\langle v_z \rangle = \int v_z f_x(v_x) f_y(v_y) f_z(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$\langle v_z \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f_x(v_x) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} f_y(v_y) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} v_z f_z(v_z) dv_z$$

$$\langle v_z \rangle = 1 \cdot 1 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} v_z f_z(v_z) dv_z$$

Ejercicio. Evalúe los promedios de esta sección.

$$\langle v_i \rangle = 0 \quad \langle \vec{v} \rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \vec{0} \quad \text{¡ambas direcciones son igualmente probables!}$$



2.4.(3)

Otros promedios.

$$\langle v_i^2 \rangle = \int v_i^2 f(\vec{v}) d\vec{v} = \frac{k_B T}{m} > 0$$

$$\text{var}(v_i) \equiv \langle (v_i - \langle v_i \rangle)^2 \rangle = \langle v_i^2 \rangle - \langle v_i \rangle^2 = \frac{k_B T}{m}$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$$

$$\langle E_{\text{cin}} \rangle = \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle = \frac{m}{2} \frac{3k_B T}{m} = \frac{3}{2} k_B T \quad U_m^{\text{GI}} = N_a \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} RT$$

EL PROMEDIO DE LA MAGNITUD DE LA VELOCIDAD.

$$\langle v \rangle = \int |\vec{v}| f(\vec{v}) d\vec{v} = \int v f(\vec{v}) v^2 \sin \theta dv d\theta d\phi = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

Ejercicio. Evalúe los promedios de esta sección.

$$\langle v \rangle^2 = \frac{8k_B T}{\pi m} \neq \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$$

2.4.(4)

Revisar secc. 12.1-2 (pp 353-356).

En un GAS REAL: $\vec{F} \neq \vec{0}$, $f^{\text{eq}} = ?$

Fuerzas intermoleculares



Partículas interactuantes

(no son independientes)



Correlación entre \vec{r} y \vec{v}

de las partículas

2.5. La frecuencia de las colisiones de las esferas duras.

El número de colisiones por unidad de tiempo, por unidad de volumen, de las esferas duras se evalúa con la distribución de Maxwell-Boltzmann.

LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE LAS ESFERAS DURAS.

$$\sigma^{HS}(v, \chi, \phi) = \frac{d^2}{4}$$

EL NÚMERO DE COLISIONES EN UN GAS DILUIDO.

$$Z_{12} = n_1 n_2 \int_{\vec{v}_1} \int_{\vec{v}_2} \cdot \int \sigma(v, \chi, \phi) d\Omega \cdot v f_1(\vec{v}_1, t) f_2(\vec{v}_2, t) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2$$

$$Z_{12}^{HS} = 4\pi \frac{d^2}{4} n_1 n_2 \int_{\vec{v}_1} \int_{\vec{v}_2} |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| f_1(\vec{v}_1, t) f_2(\vec{v}_2, t) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 = \pi d^2 n_1 n_2 \langle v_{21} \rangle$$

$$\langle v_{21} \rangle = \int v_{21} f_1(\vec{v}_1, t) f_2(\vec{v}_2, t) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 = \int v f_{\text{rel}}(\vec{v}, t) f_{\text{CM}}(\vec{V}, t) d\vec{v} d\vec{V}$$

$$\langle v_{21} \rangle = \int v f_{\text{rel}}(\vec{v}, t) d\vec{v} \cdot \int f_{\text{CM}}(\vec{V}, t) d\vec{V} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \cdot 1$$

$$Z_{12}^{HS} = \pi d^2 n_1 n_2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$$

Ejercicio. Verifique las transformaciones y promedios de esta sección.

$$\begin{aligned} \{\vec{v}_1, \vec{v}_2\} &\leftrightarrow \{\vec{v}, \vec{V}\} \\ \vec{v} &= \vec{v}_2 - \vec{v}_1, M\vec{V} = m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2 \\ E_{\text{cin}} &= E_{\text{cin}}^1 + E_{\text{cin}}^2 = E_{\text{cin}}^{\text{rel}} + E_{\text{cin}}^{\text{CM}} \end{aligned}$$

$$J[\vec{v}, \vec{V} | \vec{v}_1, \vec{v}_2] = \left\| \begin{array}{cc} \frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{v}_1} & \frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{v}_2} \\ \frac{\partial \vec{V}}{\partial \vec{v}_1} & \frac{\partial \vec{V}}{\partial \vec{v}_2} \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{cc} -\mathbb{I} & \mathbb{I} \\ \frac{m_1}{M} \mathbb{I} & \frac{m_2}{M} \mathbb{I} \end{array} \right\| = \left| \frac{-m_1 - m_2}{M} \right| = 1$$

$$\begin{aligned} d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 &= d\vec{v} d\vec{V} \\ m_1 m_2 &= \mu(m_1 + m_2) = \mu M \\ f_1(\vec{v}_1) \cdot f_2(\vec{v}_2) &= f_{\text{rel}}(\vec{v}) \cdot f_{\text{CM}}(\vec{V}) \end{aligned}$$

2.5.(2)

Las colisiones en un gas puro.

Al viajar, una partícula, con radio d y velocidad relativa choca con todas las moléculas contenidas en un cilindro.

La trayectoria libre media es la distancia promedio recorrida por una molécula entre dos colisiones.

La trayectoria libre media es inversa con n .

EN UN GAS PURO.

$$Z^{HS} = \frac{\pi d^2 n^2}{2} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} = \frac{\pi d^2 n^2}{2} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m/2}} = \frac{\pi d^2 n^2}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$Z^{HS} = \frac{\pi d^2 n^2}{\sqrt{2}} \langle v \rangle$$

En t , una partícula recorre $\langle v_{21} \rangle t$.

El volumen del cilindro:

$$V_{\text{cil}} = \pi d^2 \langle v_{21} \rangle t$$

El número de moléculas en el cilindro:

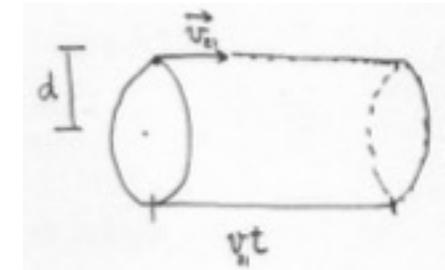
$$nV_{\text{cil}} = n\pi d^2 \langle v_{21} \rangle t$$

El número de colisiones de una partícula por unidad de tiempo:

$$n\pi d^2 \langle v_{21} \rangle$$

El tiempo promedio por colisión:

$$\tau_f = \frac{1}{n\pi d^2 \langle v_{21} \rangle}$$



La trayectoria libre media:

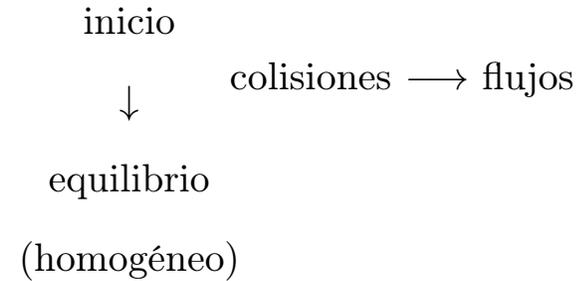
$$l_1 = \langle v_1 \rangle \tau_f = \frac{\langle v_1 \rangle}{n\pi d^2 \langle v_{21} \rangle} = \frac{1}{n\pi d^2} \sqrt{\frac{\mu}{m_1}}$$

La trayectoria libre media en un gas puro:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}$$

2.6. Los flujos de las partículas, la energía y el momento.

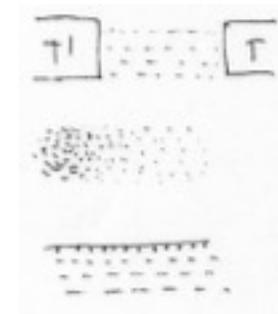
El movimiento de las partículas implica el transporte de sus propiedades.



FLUJO: cantidad de alguna propiedad que atraviesa una superficie por unidad de tiempo.

DENSIDAD DE FLUJO: flujo por unidad de área.

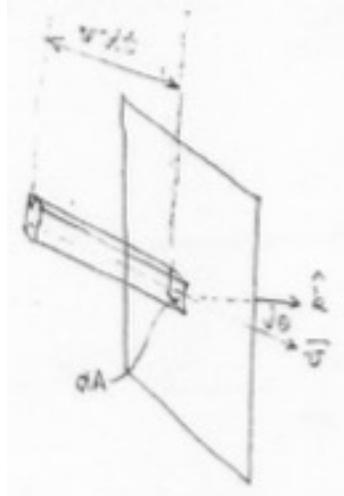
EJEMPLOS.



PROPIEDAD	FLUJO
conductividad térmica	energía
difusión	partículas
viscosidad	momento

2.6.(2)

El flujo de partículas implica un flujo de masa.



$$d\text{Vol} = dA v dt \cos \theta$$

$$\hat{k} \cdot \vec{v} = v \cos \theta$$

$$d\text{Vol} = dA dt \hat{k} \cdot \vec{v}$$

EL FLUJO DE MASA.

El número de moléculas con velocidad entre \vec{v} y $\vec{v} + d\vec{v}$ que llegan a la superficie dA en el intervalo dt :

$$F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} d\text{Vol} = F(\vec{r}, \vec{v}, t) \hat{k} \cdot \vec{v} dA dt d\vec{v}$$

La densidad del flujo de partículas en la dirección \hat{k} :

$$\Gamma_n(\vec{r}, t) \equiv \int F(\vec{r}, \vec{v}, t) \hat{k} \cdot \vec{v} d\vec{v}$$

El vector de la densidad del flujo:

$$\vec{\gamma}_n \equiv \int \vec{v} F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}$$

$$\text{Así, } \Gamma_n = \hat{k} \cdot \vec{\gamma}_n.$$

Por ejemplo, la densidad del flujo de masa es $\vec{\gamma}_m = m\vec{\gamma}_n$.

2.6.(3)

Otros flujos.

PROPIEDAD	DENSIDAD DE FLUJO
escalar (m, E)	vectorial
vectorial ($m\vec{v}$)	tensorial

EL FLUJO DE ENERGÍA.

La energía cinética de las moléculas en el mismo volumen es:

$$\frac{1}{2}mv^2 F(\vec{r}, \vec{v}, t) \hat{k} \cdot \vec{v} dA dt d\vec{v}$$

El vector de la densidad del flujo de la energía es:

$$\vec{\gamma}_E \equiv \frac{1}{2}m \int v^2 \vec{v} F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}$$

$$\Gamma_E = \hat{k} \cdot \vec{\gamma}_E$$

EL FLUJO DE MOMENTO.

La densidad del flujo del momento es:

$$\tilde{\gamma}_{m\vec{v}} \equiv m \int \vec{v} : \vec{v} F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}$$

$$(\gamma_{m\vec{v}})_{ij} = m \int v_i v_j F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}, \quad (i, j = 1, 2, 3)$$

$$\Gamma_{m\vec{v}} = \hat{k} \cdot \tilde{\gamma}_{m\vec{v}}$$

El tensor de la densidad del flujo del momento es simétrico y de 3×3 .

EL FLUJO EN EL ESTADO DE EQUILIBRIO.

En el estado de equilibrio, F^{eq} es independiente de \vec{r} y t .

$$F^{\text{eq}}(\vec{r}, \vec{v}, t) = n f^{\text{eq}}(\vec{v})$$

2.6.(4)

En el estado de equilibrio.

Entonces, los diferentes flujos se evalúan así:

$$\vec{\gamma}_n^{\text{eq}} = \int n \vec{v} f^{\text{eq}}(\vec{v}) d\vec{v} = n \langle \vec{v} \rangle_{\text{eq}} = \vec{0}$$

$$\vec{\gamma}_E^{\text{eq}} = \frac{1}{2} m \int n v^2 \vec{v} f^{\text{eq}}(\vec{v}) d\vec{v} = \frac{1}{2} m n \langle v^2 \vec{v} \rangle_{\text{eq}} = \vec{0}$$

$$(\gamma_{m\vec{v}}^{\text{eq}})_{ij} = m \int n v_i v_j f^{\text{eq}}(\vec{v}) d\vec{v} = m n \langle v_i v_j \rangle_{\text{eq}}$$

El flujo neto de partículas y de la energía en el estado de equilibrio

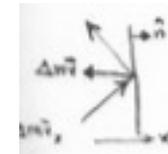
es igual a cero. Sin embargo, no es así para el flujo del momento:

$$(\vec{\gamma}_{m\vec{v}}^{\text{eq}})_{ij} = \begin{cases} 0 & , \quad i \neq j \\ m n \langle v_i^2 \rangle = n k_B T & , \quad i = j \end{cases}$$

$$\Gamma_{m\vec{v}} \approx \frac{m\vec{v}}{dA dt} = \frac{\vec{F}}{dA} = dP \hat{u}$$

$$P = \frac{1}{3} \text{Tr} \tilde{\gamma}_{m\vec{v}}$$

$$P^{\text{eq}} = n k_B T = \frac{NRT}{\text{Vol} N_a} = \frac{n_{\text{mol}} RT}{\text{Vol}}$$



$$\begin{aligned} \mathbf{g}(\vec{v}) &\equiv F^{\text{eq}}(\vec{r}, \vec{v}, t) \\ f^{\text{eq}}(\vec{v}) &= \frac{1}{N} \int F^{\text{eq}}(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} \\ f^{\text{eq}}(\vec{v}) &= \frac{\text{Vol}}{N} \mathbf{g}(\vec{v}) = \frac{\mathbf{g}(\vec{v})}{n} \\ \mathbf{g}(\vec{v}) &= n f^{\text{eq}} \\ F^{\text{eq}}(\vec{r}, \vec{v}, t) &= n f^{\text{eq}}(\vec{v}) \end{aligned}$$

2.7. La efusión.

La partículas de gas salen del recipiente con diferentes velocidades, de acuerdo con la función de distribución.



EL FLUJO DE PARTÍCULAS.

A presión baja ($l > d_{\text{hole}}$):

No ocurren colisiones en el orificio y se obtiene un flujo molecular.

Además, un flujo pequeño mantiene la distribución de equilibrio.

A presión alta, el flujo es hidrodinámico.

El número de moléculas con velocidad entre \vec{v} y $\vec{v} + d\vec{v}$ que cruzan un área unitaria, en la dirección del vector \hat{k} , por unidad de tiempo, es:

$$F(\vec{r}, \vec{v}, t) v \cos \theta d\vec{v} = F(\vec{r}, \vec{v}, t) v^3 \cos \theta \sin \theta dv d\theta d\phi$$

EL FLUJO DE EFUSIÓN. ($0 \leq \theta \leq \pi/2$)

$$\Gamma_N = \int_{v=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\phi=0}^{2\pi} F(\vec{r}, \vec{v}, t) v \cos \theta d\vec{v} = \int_{v=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\phi=0}^{2\pi} F(\vec{r}, \vec{v}, t) v^3 \cos \theta \sin \theta dv d\theta d\phi$$

Evaluando con la distribución de equilibrio:

$$\Gamma_N = n \int_0^{\infty} f_{\text{eq}}(\vec{v}) v^3 dv \int_0^1 \sin \theta d(\sin \theta) \int_0^{2\pi} d\phi = n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = \frac{n \langle v \rangle}{4}$$

2.7.(2)

La detección de las partículas que escapan del recipiente.



El número de moléculas que llegan al detector por área unitaria del orificio, por unidad de tiempo es:

$$\int_0^\infty F(\vec{r}, \vec{v}, t) v^3 dv \cdot \cos \theta d\Omega$$

Evaluated with the equilibrium distribution:

$$n \int_0^\infty f_{\text{eq}}(\vec{v}) v^3 dv \cdot \cos \theta d\Omega = \frac{n \langle v \rangle}{4\pi} \cos \theta d\Omega$$

El número de moléculas con velocidad entre \vec{v} y $\vec{v} + d\vec{v}$ que llegan al detector por área unitaria del orificio, por unidad de tiempo es:

$$n f(\vec{r}, \vec{v}, t) v^3 dv \cdot \cos \theta d\Omega$$

En RC Miller and P Kusch, *Phys. Rev.* **99**, 1314 (1955), se reporta la medición de la distribución de equilibrio del vapor

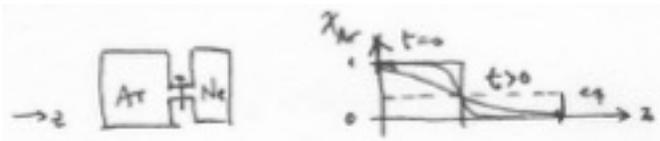
de potasio a 0.1 torr ($l \approx 0.1$ mm, $d_{\text{hole}} \approx 0.01$ mm)

y corresponde a la distribución de Maxwell-Boltzmann.

2.8. Las propiedades de transporte.

El flujo es proporcional a un gradiente.

Ejemplo.



GRADIENTE	FLUJO	COEFICIENTE	ECUACIÓN
concentración $\left(\frac{dn}{dz}\right)$	partículas	coeficiente de difusión (D)	$(\gamma_n)_z = -D \frac{dn}{dz}$
velocidad $\left(\frac{d\langle v_y \rangle}{dz}\right)$	momento	viscosidad (η)	$(\gamma_{m\vec{v}})_{yz} = -\eta \frac{d\langle v_y \rangle}{dz}$
temperatura $\left(\frac{dT}{dz}\right)$	energía	conductividad térmica (λ)	$(\gamma_E)_z = -\lambda \frac{dT}{dz}$

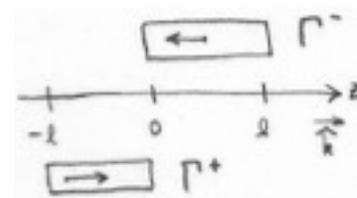
EL FLUJO DE LAS PROPIEDADES $\psi = 1, m\vec{v}, \frac{1}{2}mv^2$.

$$\Gamma_\psi = \int v \cos \theta \psi F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}$$

$$\Gamma_\psi = \Gamma^+ + \Gamma^-$$

$$\Gamma^+ \equiv \int_{v=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\phi=0}^{2\pi} v \cos \theta \psi F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}$$

$$\Gamma^- \equiv \int_{v=0}^{\infty} \int_{\theta=\pi/2}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} v \cos \theta \psi F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}$$

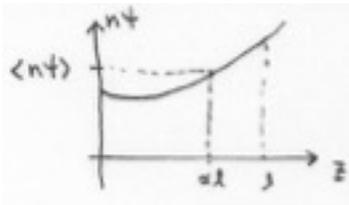


$$\vec{v} \cdot \hat{k} \leq 0 \quad -1 < \cos \theta < 0 \quad \frac{1}{2}\pi < \theta < \pi$$

$$\vec{v} \cdot \hat{k} \geq 0 \quad 0 < \cos \theta < 1 \quad 0 < \theta < \frac{1}{2}\pi$$

2.8.(2)

Con algunas aproximaciones.



$$F(\vec{r}, \vec{v}, t) = N \mathfrak{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) \approx N[\mathfrak{F}(\vec{0}, \vec{v}, t) + \dots]$$

$$f(\vec{v}, t) = \int \mathfrak{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} \approx \mathfrak{F}(\vec{0}, \vec{v}, t) \text{Vol} + \dots$$

$$F(\vec{r}, \vec{v}, t) \approx N f(\vec{v}, t) / \text{Vol} + \dots = n f(\vec{0}, \vec{v}, t) + \dots$$

$$\Gamma^+ \approx \langle n \psi \rangle_{-\alpha l} \cdot \int_{v=0}^{\infty} v f(\vec{v}, t) v^2 dv \int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi$$

$$\Gamma^+ \approx \langle n \psi \rangle_{-\alpha l} \cdot \frac{\langle v \rangle}{4\pi} \cdot \frac{1}{2} \cdot 2\pi = \langle n \psi \rangle_{-\alpha l} \cdot \frac{\langle v \rangle}{4}$$

$$\Gamma^- \approx -\langle n \psi \rangle_{\alpha l} \cdot \frac{\langle v \rangle}{4}$$

$$\Gamma_{\psi} = \frac{\langle v \rangle}{4} (\langle n \psi \rangle_{-\alpha l} - \langle n \psi \rangle_{\alpha l})$$

$$\langle n \psi \rangle_z = \langle n \psi \rangle_0 + z \left(\frac{d\langle n \psi \rangle}{dz} \right)_0 + \dots$$

$$\Gamma_{\psi} = -\frac{\alpha}{2} l \langle v \rangle \frac{d\langle n \psi \rangle}{dz}$$

El valor de α depende de cada propiedad.

Pero una elección común es $\alpha = \frac{2}{3}$.

$$\Gamma_{\psi} = -\frac{1}{3} l \langle v \rangle \frac{d\langle n \psi \rangle}{dz}$$

2.8.(3)

Propiedades de transporte.

DIFUSIÓN	$\psi = 1$			
(autodifusión)	$\Gamma_n = -\frac{1}{3}l\langle v \rangle \frac{dn}{dz}$	$D = \frac{l\langle v \rangle}{3} = \frac{2}{3} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\pi d^2 n}$		$\frac{3\pi}{8}$
VISCOSIDAD	$\psi = mv_y$			
	$(\Gamma_{m\vec{v}})_{yz} = -\frac{1}{3}l\langle v \rangle nm \frac{d\langle v_y \rangle}{dz}$	$\eta = \frac{nml\langle v \rangle}{3} = \frac{2}{3} \left(\frac{mk_B T}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\pi d^2}$		$\frac{5\pi}{16}$
CONDUCTIVIDAD	$\psi = \frac{1}{2}mv^2$	$d(nE) \approx d \frac{U}{\text{Vol}} \approx \frac{n_{\text{mol}}}{\text{Vol}} C_{V,m} dT$		
TÉRMICA	$(\Gamma_E)_z = -\frac{1}{3} \frac{l\langle v \rangle n C_{V,m}}{N_a} \frac{dT}{dz}$	$\lambda = \frac{nl\langle v \rangle C_{V,m}}{3N_a} = \frac{2}{3} \frac{C_{V,m}}{N_a} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\pi d^2}$		$\frac{25\pi}{32}$