- La teoría desarrollada anteriormente está excesivamente simplificada. Razonamientos probabilísticos no siempre bien definidos. Esta teoría cinética elemental nos ha sido útil para obtener expresiones aproximadas de los coeficientes de transporte.

- Habrá que basarse más en una teoría que tenga en cuenta el comportamiento mecánico de las partículas que constituyen el sistema. Desde un punto de vista más ambicioso, la magnitud que caracteriza el estado del sistema es la <u>función de distribución de velocidades</u>. A partir de ella se pueden obtener las magnitudes características del sistema, así como los coeficientes de transporte.

- Fuera del equilibrio, la función de distribución de velocidades $f(\vec{r},\vec{v};t)$ se define de modo que

$f(\vec{r},\vec{v};t)\,d^3\vec{r}\,d^3\vec{v} \equiv$ número medio de partículas que en el instante t ocupan posiciones comprendidas entre $\vec{r}$ y $\vec{r}+d\vec{r}$ y tienen velocidades comprendidas entre $\vec{v}$ y $\vec{v}+d\vec{v}$.

Esta función contiene toda la información físico-estadística relevante en un gas diluido.

Así, por ejemplo la DENSIDAD LOCAL de partículas $n(\vec{r};t)$

$$n(\vec{r};t) = \int d^3\vec{v}\; f(\vec{r},\vec{v};t)$$

La velocidad media local $\vec{u}(\vec{r};t)$ es la velocidad del centro de masas de las partículas que se encuentran en el punto $\vec{r}$:

$$\vec{u}(\vec{r};t) = \frac{1}{n(\vec{r};t)}\int d^3\vec{v}\;\vec{v}\,f(\vec{r},\vec{v};t)$$

- En general, si $\chi(\vec{v})$ es una cierta función de la velocidad de la molécula, podemos definir su valor medio local como

$$\overline{\chi}(\vec{r},t) \equiv \langle \chi(\vec{v}) \rangle = \frac{1}{n(\vec{r},t)} \int d^3\vec{v}\, \chi(\vec{v})\, f(\vec{r},\vec{v};t)$$

$\chi(\vec{v})$ puede ser la propia velocidad, la energía cinética, ...

- Hay que notar que los valores medios que pueden calcularse con $f(\vec{r},\vec{v};t)$ son los que corresponden a propiedades asociadas con cada partícula considerada individualmente.

- Obtengamos la expresión que da el flujo de la magnitud χ, que denotaremos por $\vec{\Phi}(\vec{r},t)$. Si $\chi(\vec{r},\vec{v})$ es una propiedad cada partícula lleva consigo (cantidad de movimiento, masa, energía cinética...), queremos calcular el valor neto de χ que es transportado por unidad de área y tiempo por las partículas que cruzan a través de un $d\vec{S}$.
  Si $d\vec{S} \parallel \hat{z}$:

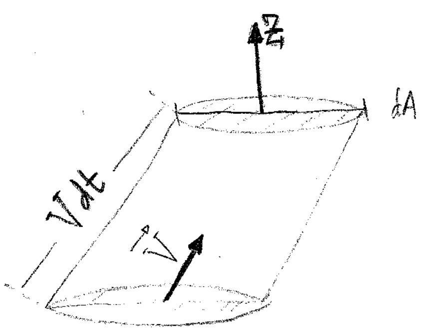
  $\Phi_z(\vec{r};t) \equiv$ valor neto de χ que es transportado en el instante t y en el punto $\vec{r}$, por unidad de tiempo y por unidad de área perpendicular al eje Z.

- Estamos interesados en procesos de transferencia de una propiedad determinada desde unas regiones macroscópicas del sistema a otras. Con lo que si tenemos un sistema en movto macroscópico, nos interesan los flujos internos que tienen lugar dentro de él. Si $\vec{u}(\vec{r};t) \neq 0$ existe un flujo convectivo debido al movto del fluido. Como ya hemos dicho, estamos interesados por el flujo interno, que puede existir incluso si $\vec{u}=0$. Por ello, suponemos que el elemento de área se mueve con la velocidad del fluido en el punto en cuestión.

En otras palabras, la velocidad de las partículas va a ser la velocidad referida a la del fluido:

$$\vec{V} \equiv \vec{v} - \vec{u}(\vec{r},t) \; : \;\text{VELOCIDAD PECULIAR}$$

- Tomemos un elemento de área dA perpendicular al eje Z:



El número de partículas con velocidad entre $\vec{v}$ y $\vec{v}+d\vec{v}$ que atraviesan dA desde abajo entre t y $t+dt$ es:

$$dA\,|V_z\,dt|\; f(\vec{r},\vec{v};t)\; d^3\vec{v}$$

Cada una de estas partículas transporta la propiedad $\mathcal{X}(\vec{v})$. El flujo total transportado en sentido ascendente es

$$\mathcal{T}_z^{(+)} = \int_{V_z>0} d^3\vec{v}\; |V_z|\; \mathcal{X}(\vec{v})\; f(\vec{r},\vec{v};t)$$

Análogamente,

$$\mathcal{T}_z^{(-)} = \int_{V_z<0} d^3\vec{v}\; |V_z|\; \mathcal{X}(\vec{v})\; f(\vec{r},\vec{v};t)$$

$$= -\int_{V_z<0} d^3\vec{v}\; V_z\; \mathcal{X}(\vec{v})\; f(\vec{r},\vec{v};t)$$

El flujo neto es entonces

$$\mathcal{T}_z = \mathcal{T}_z^{(+)} - \mathcal{T}_z^{(-)} = \int d^3\vec{v}\; V_z\; \mathcal{X}(\vec{v})\; f(\vec{r},\vec{v};t)$$

En general, podemos definir un vector flujo de $\mathcal{X}$:

$$\boxed{\vec{\mathcal{T}}(\vec{r};t) = \int d^3\vec{v}\; \vec{V}\; \mathcal{X}(\vec{v})\; f(\vec{r},\vec{v};t) = n(\vec{r};t)\,\langle \vec{V}\,\mathcal{X}(\vec{v})\rangle}$$

- Veamos algunos ejemplos

a) Flujo de energía cinética

Medida en el sistema de referencia que se mueve con el gas

$$\chi(\vec{v}) \equiv \frac{1}{2}m(\vec{v}-\vec{u})^2 = \frac{1}{2}mV^2$$

$$\boxed{\vec{q} = \int d^3\vec{v}\ \frac{1}{2}mV^2\ \vec{V}\ f(\vec{r},\vec{v};t)}$$ FLUJO DE CALOR

b) Flujo de cantidad de movimiento

$$\chi(\vec{v}) = m\vec{v}$$

Dado el carácter vectorial de χ, el flujo debe ser ahora un tensor de segundo orden:

$$P_{ij} = \int d^3\vec{v}\ V_i\ m v_j\ f(\vec{r},\vec{v};t) = \int d^3\vec{v}\ V_i\ m(V_j+u_j)\ f$$

$$= \int d^3\vec{v}\ m V_i V_j\ f(\vec{r},\vec{v};t) = P_{ji}$$ TENSOR DE PRESIONES

- Hemos tenido en cuenta: $\langle V_j \rangle = \langle v_j \rangle - n u_j = 0.$

- En el equilibrio: $f = f(v)$: sólo depende del módulo de $\vec{v}$.

$$\vec{u} = \langle \vec{v} \rangle = 0 \quad \text{por simetría}$$

$$\vec{q} = \frac{1}{2}nm\langle v^2\vec{v}\rangle = 0\ , \quad " \quad "$$

$$P_{ij} = mn\langle v_i v_j\rangle = mn\langle v_x^2\rangle\delta_{ij} = \frac{1}{3}mn\langle v^2\rangle\delta_{ij}$$

- Las componentes diagonales de P_{ij} representan fuerzas normales por unidad de área.

  P_{zz}: fuerza a lo largo del eje z que, por unidad de área ejerce una capa perpendicular al eje z sobre la capa inmediatamente superior

  $\equiv$ componente z del flujo de componente z de la cantidad de movimiento.

- En general, fuera del equilibrio,

$$P_{xx} \neq P_{yy} \neq P_{zz}$$

Se define la presión <u>hidrostática</u> como

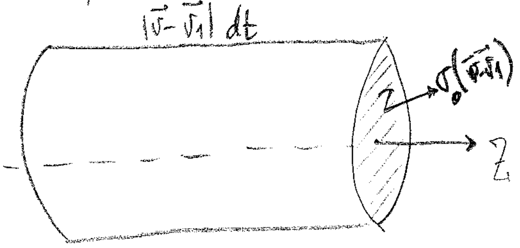
$$\boxed{p = \frac{1}{3}(P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}) = \frac{1}{3} n m \langle V^2 \rangle} \equiv n k_B T \; : \text{ define la TEMPERATURA LOCAL}$$

- Como aplicación del concepto de función de distribución, busquemos una expresión para el recorrido libre medio.

  Mediante teoría elemental obtuvimos $l = 1/\sqrt{2} n \sigma_0$.

  Hagamos ahora un cálculo más elaborado.

- Consideremos una partícula con velocidad $\vec{v}$. Calculemos cuántas partículas con velocidad comprendida entre $\vec{v}_1$ y $\vec{v}_1 + d\vec{v}_1$ colisionan con la anterior durante un intervalo de tiempo dt. Para ello habrá que contar el número medio de partículas con velocidad $\vec{v}_1$ que hay dentro del cilindro de colisión. Así se obtendrá el número de colisiones (medio) que experimenta cada partícula de velocidad $\vec{v}$ con partículas $\vec{v}_1$ en dt:



$$\sigma_0 \, |\vec{v} - \vec{v}_1| \, dt \; f(\vec{r}, \vec{v}_1; t) \, d^3\vec{v}_1$$

ED: $\sigma_0 = \pi r_0^2$ alcance del potencial $\equiv d^2$

- Admitimos que por término medio:

  i) El gas es lo suficientemente diluido como para que dentro de cada cilindro de colisión haya como máximo una partícula con velocidad $\vec{v}_1$.

  ii) Todas las partículas contenidas en el cilindro de colisión colisionan con el blanco.

El número TOTAL de colisiones que sufre la partícula con velocidad $\vec{v}$ por unidad de tiempo es

$$\boxed{\nu(\vec{v}) = \int d^3\vec{v}_1 \; |\vec{v}-\vec{v}_1| \; \sigma_0(\vec{v}-\vec{v}_1) \; f(\vec{r},\vec{v}_1;t)}$$

- La frecuencia de colisión media se obtiene integrando para todas las velocidades:

$$\bar{\nu} = \langle \nu(\vec{v}) \rangle = \frac{1}{n}\int d^3\vec{v} \; \nu(\vec{v}) \; f(\vec{r},\vec{v};t)$$

El recorrido libre medio es entonces

$$l = \frac{\langle v \rangle}{\langle \nu \rangle}$$

- Se puede probar que para esferas duras en equilibrio,

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\, n \sigma_0} ,$$

que coincide con el cálculo elemental.

$$\nu = \frac{1}{n}\int d^3\vec{v}\int d^3\vec{v_1}\ |\vec{v}-\vec{v_1}|\ \sigma_0\ f(\vec{v})\, f(\vec{v_1}) \quad : \quad \sigma_0^{ED}(\vec{v}-\vec{v_1}) \equiv \sigma_0 \equiv \pi\sigma_0^2$$

$$f(\vec{v}) = n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_BT}$$

Haciendo los cambios de variable :

$$\left.\begin{aligned}\vec{V} &= \vec{v}-\vec{v_1}\\ \vec{w} &= \frac{1}{2}(\vec{v}+\vec{v_1})\end{aligned}\right\}\quad \begin{aligned}\vec{v} &= \vec{w}+\frac{1}{2}\vec{V}\\ \vec{v_1} &= \vec{w}-\frac{1}{2}\vec{V}\end{aligned}$$

$$d\vec{V}\, d\vec{w} = d\vec{v}\, d\vec{v_1} \equiv \left|\frac{\partial(\vec{V},\vec{w})}{\partial(\vec{v},\vec{v_1})}\right| d\vec{v}\, d\vec{v_1}$$

$$\Rightarrow v^2+v_1^2 = w^2+\frac{1}{4}V^2+\vec{w}\cdot\vec{V} + w^2+\frac{1}{4}V^2-\vec{w}\cdot\vec{V}$$

$$= 2w^2+\frac{1}{2}V^2$$

$$\nu = n\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3}\sigma_0\int d\vec{w}\int d\vec{V}\ V\ e^{-\frac{m}{2k_BT}(2w^2+\frac{1}{2}V^2)}$$

$$= n\sigma_0\, 2^{-3/2}\, 2^{3/2}\sqrt{\frac{8k_B 2T}{\pi m}} = n\,4\sigma_0\sqrt{\frac{k_BT}{\pi m}} = \sqrt{2}\, n\sigma_0 \langle v\rangle$$

$$\boxed{l = \frac{\langle v\rangle}{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}\, n\sigma_0}}$$