cantidades, coeficientes indeterminados como los de difusión, conductividad térmica y viscosidad, cuyo conocimiento es imprescindible para poder integrar dichas ecuaciones para condiciones a la frontera especificas. Una idea aunque cualitativa, pero muy clara de lo que significan estos coeficientes, se puede obtener de la teoría cinética de los gases. A esto nos dedicaremos en lo que sigue. Empecemos por definir ciertos conceptos fundamentales:

Trayectoria Libre Media

Vamos a considerar un número de propiedades de un gas que dependen del hecho que las moléculas tienen un tamaño finito y efectúan colisiones unas con otras.

La trayectoria libre media en una gas, es la distancia media que recorre una molécula entre dos colisiones sucesivas. La designaremos por λ.

Para un cálculo inicial de λ, supongamos que en un instante dado las moléculas, consideradas como *esferas elásticas* de radio ρ, se congelan, menos una que consideramos como no puntual. El resto serán puntuales. La molécula en movimiento tendrá una velocidad $\overline{\upsilon}$ y un radio efectivo 2ρ.

La sección transversal efectiva de la molécula en movimiento es de

$$\sigma = \pi d^2 = \pi(2\rho)^2 = 4\pi\rho^2$$

que es la sección transversal de la colisión.

En un tiempo t la molécula recorre un distancia $\overline{\upsilon}\, t$ y subtiende un volumen cilíndrico $\sigma\overline{\upsilon}t$, por lo cual el número de colisiones en el tiempo t será $\sigma n\overline{\upsilon}t$, donde n es el número de moléculas por unidad de volumen.

La frecuencia de colisiones $z = \dfrac{\sigma n\overline{\upsilon}t}{t} = \sigma n\overline{\upsilon}$

Se define λ como:

$$\lambda = \frac{distancia \quad recorrida \quad en \quad t}{numero \quad de \quad colisiones \quad en \quad t} = \frac{\overline{\upsilon}t}{zt}$$

$$\lambda = \frac{\overline{\upsilon}t}{zt}$$

$$\boxed{\lambda = \frac{1}{\sigma n}} \qquad (1)$$

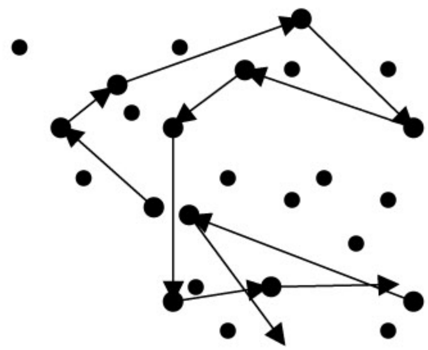
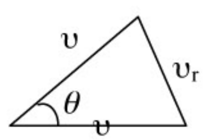


Figura 1.10. Representación gráfica del recorrido libre medio λ

Para O_2 a condiciones normales T ~ 300K, su densidad de número es ~ 3×10^{25} part/m^3, el radio de la molécula es aproximadamente 1.8×10^{-8}m., z ~6×10^{9} colisiones/segundo.
La frecuencia de colisiones cambia si se toma en cuenta el movimiento de las moléculas. En efecto, si no se toma en cuenta dicho movimiento, según ya vimos como

$\sigma = 4\pi\rho^2$, $z = 4\pi\rho^2 n\bar{\upsilon}$ o sea que $\lambda = \dfrac{\bar{\upsilon}}{z} = \dfrac{1}{4\pi\rho^2 n}$

Si todas las moléculas se mueven con velocidad υ, entonces $z = 4\pi\rho^2 n\bar{\upsilon}_r$ donde $\bar{\upsilon}_r$ es el promedio de la velocidad relativa



donde: $\upsilon_r = 2\upsilon sen(\theta/2)$

$$\bar{\upsilon}_r = 2\upsilon\overline{sen(\theta/2)}$$

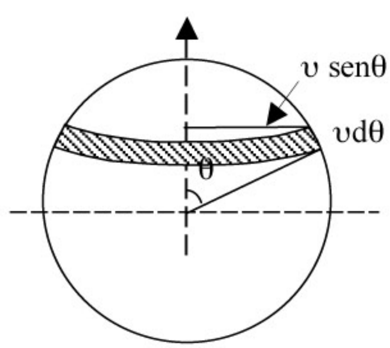


Figura 1.11. Estimación teórica de la frecuencia de colisiones

P(θ)dθ es la probabilidad de que ocurra θ en un intervalo dθ

$$P(\theta)d\theta = \frac{2\pi\upsilon sen\theta\upsilon(\upsilon d\theta)}{4\pi\upsilon^2} = \frac{sen\theta d\theta}{2}$$

$$\overline{sen\left(\frac{\theta}{2}\right)} = \int_0^\pi sen\left(\frac{\theta}{2}\right)P(\theta)d\theta$$
$$= \frac{1}{2}\int_0^\pi sen\left(\frac{\theta}{2}\right)sen\theta d\theta$$

haciendo $\theta/2=\gamma$,

$$\int_0^\pi sen^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)d\theta = 2\int_0^{\pi/2} sen^2\gamma d(sen\gamma)$$

$$\overline{sen\left(\frac{\theta}{2}\right)} = \frac{2}{3}$$

entonces

$$\overline{\upsilon}_r = \frac{4}{3}\upsilon$$

$$z = 4\pi\rho^2 n\frac{4}{3}\upsilon = \pi d^2\frac{4}{3}n\upsilon$$

$$\lambda = \frac{\overline{\upsilon}}{z} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi d^2 n}$$

$$\lambda = \frac{0.75}{\sigma\ n}$$ que es la fórmula de Clausius

Usando un método similar, se puede calcular también el número de colisiones contra la pared

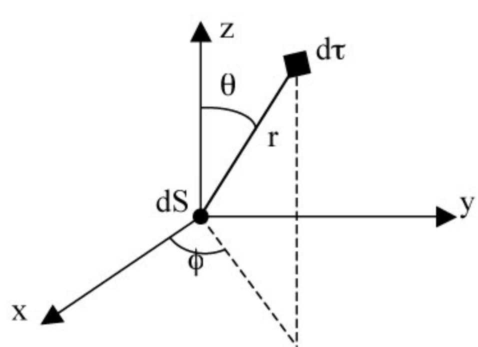


Figura 1.12. Número de colisiones sobre un elemento de superficie dS.

El número de moléculas que chocan en $d\tau$ por unidad de tiempo es

$$n d\tau\ z = \frac{\overline{\upsilon}}{\lambda} n d\tau$$

las moléculas que chocan en $d\tau$ son emitidas isotrópicamente, de donde la fracción dirigiéndose hacia dS es

$$\frac{dw}{4\pi} = \frac{dS\cos\theta}{4\pi r^2}$$

las moléculas que llegan a dS son

$$\frac{\overline{\upsilon}}{\lambda} n d\tau \frac{dS\cos\theta}{4\pi r^2} e^{-\frac{r}{\lambda}} r^2 \cos\theta d\theta d\phi dr$$

$e^{-\frac{r}{\lambda}}$ como veremos abajo, es la probabilidad de que una molécula recorra la distancia r sin chocar. El número total que choca con dS por unidad de tiempo y unidad de superficie

$$N = \frac{\overline{\upsilon} n}{4\pi\lambda} \iiint d\tau \frac{|\cos\theta|}{r^2} e^{-\frac{r}{\lambda}}$$

$$= \frac{\overline{\upsilon} n}{4\pi\lambda} 2\pi \int_0^{\pi/2} sen\theta \cos\theta d\theta \int_0^{\infty} e^{-\frac{r}{\lambda}} dr$$

$$= \frac{\overline{\upsilon} n}{2\lambda} \frac{1}{2} \lambda$$

$$N = \frac{1}{4} n \overline{\upsilon}$$

un resultado ya demostrado anteriormente. Esta ecuación será fundamental en el tratamiento de fenómenos de transporte.

Distribución de Trayectorias Libres Medias

La pregunta que nos queremos contestar es la siguiente: De un número grande de λ's, ¿cuántas tienen una longitud comprendida entre x y $x + dx$?. De un grupo de N_0 moléculas que incide sobre un grupo dado, sea N el número de moléculas restantes que no han efectuado una colisión en una distancia x. x esta medida a lo largo de la trayectoria libre media de cada molécula. En la