## FÍSICA ESTADÍSTICA

Licenciatura en Física Médica

Curso 2024

Prof. Marisa A. Bab

AD Juan Pablo Tenti

Clase 17

Consideremos un fluido y tomemos un plano en su interior, la normal al plano será la dirección z.

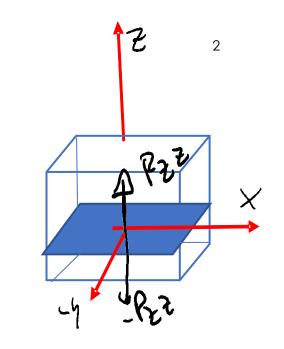
El fluido por debajo del plano ejerce en cada punto de este una fuerza por unidad de área  $P_{zz}$ , mientras el que está por encima hará una  $-P_{zz}$ , donde el primer subíndice z indica la normal al plano y el segundo la componente de la fuerza. Si el fluido está en reposo o se mueve como un todo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

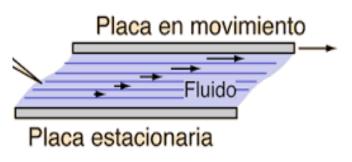
Supongamos que se tiene una situación fuera de equilibrio donde la velocidad en planos paralelos al considerado es contante pero varia con la coordenada z: v(z).

Esta situación se puede dar si el fluido está entre dos placas planas, donde una o ambas se mueven.

Si la superior se mueve en x, las moléculas del fluido en las interfases con las placas tendrán la misma velocidad que estas, produciendo que este efecto se dé en capas sucesivas, es decir, un gradiente de velocidad.

El fluido ejercerá una fuerza tangencial con sentido opuesto al movimiento de la placa. 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 la fuerza por unidad de área,  $P_{zx}$ , para capa será función del gradiente de velocidad  $\frac{dv_x(z)}{dz}$ , si esta variación es pequeña asumimos un régimen lineal:

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial v_x(z)}{\partial z} \text{ (1),}$$
 Placa en movimiento

Placa estacionaria

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

Estimaremos la viscosidad usando la teoría cinética:

Consideremos un plano ubicado en Z, 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  $\frac{n}{v}$  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  $\frac{1}{6}\frac{n}{V}$  moléculas con velocidad hacia la placa en sentido +z y otro  $\frac{1}{6}\frac{n}{V}$  en -z.

En un dt, las moléculas que se encuentren en un volumen  $\langle v_z \rangle dt dA$  llegaran a la superficie dA de la capa, y así la capa será atravesada por  $\frac{1}{6}\frac{n}{V}\langle v \rangle dt dA$  moléculas hacia arriba, y el mismo razonamiento lleva a la misma cantidad 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 al atravesar el plano z, fuerza por unidad de área será:

$$P_{zx} = \frac{1}{6} \frac{n}{V} \langle v \rangle (mv_{x}(z-l) - mv_{x}(z+l)) = \frac{1}{6} \frac{n}{V} m \langle v \rangle (v_{x}(z-l) - v_{x}(z+l))$$

Desarrollando las velocidades en serie de potencias de l cercano a 0 a primer orden:

$$v_{x}(z-l) = v_{x(z)} + \frac{\partial v_{x}(z-l)}{\partial(z-l)} \bigg|_{l=0} (-1)(l-0) + \cdots + v_{x}(z+l) = v_{x(z)} + \frac{\partial v_{x}(z+l)}{\partial(z+l)} \bigg|_{l=0} (l-0) + \cdots$$

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

Y por comparación con 1:  $P_{zx} = -\frac{1}{3}\frac{n}{V}m\langle v\rangle l\frac{\partial v_x(z)}{\partial z} = -\eta\frac{\partial v_x(z)}{\partial z}$  obtenemos el coeficiente de viscosidad:

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{n}{V} m l \langle v \rangle$$

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

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

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

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

A T constante  $\eta$  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.

 $\eta$  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, la dependencia con T falla a altas temperaturas debido a que las moléculas no se comportan como esferas duras y el diámetro efectivo se incrementa incrementando la viscosidad.

# 7

### CONDUCTIVIDAD TÉRMICA, LEY DE FOURIER

Consideremos un sistema en contacto con dos focos térmicos, uno a mayor temperatura que el otro.

Sabemos que la energía térmica fluirá mediante calor del foco a mayor temperatura hacia el de menor en un intento de anular el gradiente de temperaturas producido. Si los focos son lo suficientemente grandes, tanto que pueden ser considerados reservorios, el equilibrio no podrá ser alcanzado.

Tanto cuando es posible que todos (sistema y focos) alcancen el equilibrio térmico como cuando no, estamos en un proceso fuera de equilibrio.

La ley de Fourier establece que el flujo de energía térmica o calor que atraviesa un plano perpendicular al gradiente de temperatura es proporcional a este, segun:

$$\frac{1}{A}\frac{dQ}{dt} = J_q = -\kappa \nabla T,$$

donde  $\kappa$  es el coeficiente de transferencia de calor o coeficiente de Fourier que se define positivo.

El signo es introducido para indicar la dirección de flujo de calor.

Consideremos el caso de que la coordenada z es aquella en la que se produce la variación de la temperatura, T(z), podemos escribir la Ley de Fourier:

$$J_q = -\kappa \frac{\partial T(z)}{\partial z}$$

### CÁLCULO EL COEFICIENTE DE FOURIER PARA UN GAS DILUIDO:

- El mecanismo de transferencia de calor en un gas es el movimiento de las moléculas. En cualquier plano z=cte., parte de las moléculas de la parte superior, que suponemos que se encuentra a mayor temperatura, es decir  $\frac{\partial T(z)}{\partial z} > 0$ , tendrán una energía en promedio mayor que las que vienen de parte inferior. Esto lleva a un transporte neto de calor a través del plano.
- Si asumimos condiciones estacionarias, el número de moléculas que atraviesan el plano en cada dirección es el mismo, no hay flujo neto convectivo.
- De la misma forma que cuando calculamos el coeficiente de viscosidad, si hay  $\frac{n}{V}$  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:  $\frac{n}{6V}$  moléculas con velocidad en sentido +z y otro  $\frac{n}{6V}$  en -z.
- En un dt, las moléculas que se encuentren en un volumen  $\langle v_z \rangle dt dA$  llegaran al plano, y así un dA de este plano será atravesado por  $\frac{n}{6V} \langle v \rangle dt dA$  moléculas hacia arriba y la misma cantidad hacia abajo.
- Si la última colisión ocurrió a una distancia del plano menor al camino libre medio l, la energía promedio de cada molécula será  $\langle \varepsilon(z-l) \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_z^2(z-l) \rangle$  para las que van hacia arriba y  $\langle \varepsilon(z+l) \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_z^2(z+l) \rangle$  para las que van hacia abajo. Así, la energía neta que atraviesa el plano por unidad de área y tiempo será:

$$J_{q} = \frac{1}{6} \frac{n}{V} \langle v \rangle (\langle \varepsilon(z-l) \rangle - \langle \varepsilon(z+l) \rangle)$$

### CÁLCULO EL COEFICIENTE DE FOURIER PARA UN GAS DILUIDO:

$$J_{q} = \frac{1}{6} \frac{n}{V} \langle v \rangle (\langle \varepsilon(z-l) \rangle - \langle \varepsilon(z+l) \rangle)$$

Desarrollando en serie de potencias de l cercano a 0, a primer orden:

$$\langle \varepsilon(z-l) \rangle = \langle \varepsilon(z) \rangle - \frac{\partial \langle \varepsilon(z) \rangle}{\partial z} l \qquad \langle \varepsilon(z+l) \rangle = \langle \varepsilon(z) \rangle + \frac{\partial \langle \varepsilon(z) \rangle}{\partial z} l$$

$$J_{q} = \frac{1}{6} \frac{n}{V} \langle v \rangle \left( \langle \varepsilon(z) \rangle - \frac{\partial \langle \varepsilon(z) \rangle}{\partial z} l - \left( \langle \varepsilon(z) \rangle + \frac{\partial \langle \varepsilon(z) \rangle}{\partial z} l \right) \right) = -\frac{1}{3} \frac{n}{V} \langle v \rangle \frac{\partial \langle \varepsilon(z) \rangle}{\partial z} l$$

Comparando con  $J_q = -\kappa \frac{\partial T(z)}{\partial z}$  llegamos a  $J_q = -\frac{1}{3} \frac{n}{V} \langle v \rangle \frac{\partial \langle \varepsilon(T(z)) \rangle}{\partial T} l \frac{\partial T(z)}{\partial z}$ 

Recordando  $c_v = \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{VN} = \frac{1}{n/N_a} \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{VN} = N_a \frac{\partial \langle \varepsilon(T(z)) \rangle}{\partial T}$ , donde N es el número de moles y  $N_a$  el de Avogadro, obtenemos:

$$J_q = -\frac{1}{3} \frac{n}{V} \langle v \rangle \frac{c_v}{N_a} l \frac{\partial T(z)}{\partial z}$$

Y comparando con la ley de Fourier el coeficiente de Fourier de conducción térmica es:  $J_q = -\kappa \frac{\partial T(z)}{\partial z}$ 

$$\kappa = \frac{1}{3N_a} \frac{n}{V} \langle v \rangle c_v l$$

### CÁLCULO EL COEFICIENTE DE FOURIER PARA UN GAS DILUIDO:

$$\kappa = \frac{1}{3N_a} \frac{n}{V} \langle v \rangle c_v l$$

Usando  $l=\frac{V}{\sqrt{2}\sigma n}$  obtenemos el coeficiente de Fourier en función de parámetros que caracterizan al gas:

$$\kappa = \frac{\langle v \rangle c_v}{3N_a \sqrt{2}\sigma}$$

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

$$3k_BT \approx m\langle v \rangle^2 \rightarrow \langle v \rangle \approx \left(\frac{3k_BT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad y \quad \kappa \approx \frac{c_v}{N_a\sigma} \left(\frac{k_BT}{6m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

La conductividad térmica es independiente de la presión (a T cte.), si bien mayor presión reduce al camino libre medio a través de la densidad, también aumenta la densidad, llevando a que los efectos se compensan.

Usando la expresión para el coeficiente de viscosidad:  $\eta = \frac{1}{3} \frac{n}{V} \langle v \rangle lm$ 

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c_v}{N_a m}$$

### ECUACIÓN DE CONTINUIDAD PARA LA ENERGÍA

Esta ecuación establece la conservación de la energía:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial e_c}{\partial t} + \nabla \cdot \overrightarrow{J_u} = 0,$$

donde  $\overrightarrow{J_u}$  es el flujo de energía relacionado a los flujos de calor  $\overrightarrow{J_q}$  y de partículas  $\overrightarrow{J_n}$ ;  $u = \frac{U}{V} = \frac{\langle \varepsilon \rangle n}{V}$  es la densidad energía interna, mientras que  $e_c$  es la densidad de energía cinética perdida por disipación.

El flujo de energía está dado por:

$$\overrightarrow{J_u} = \frac{\partial u}{\partial n} \overrightarrow{J_n} + \overrightarrow{J_q},$$

donde  $\frac{n}{V}$  es la densidad. La ley establece que la variación de la energía en una dada región está determinada por el flujo de calor, partículas y disipación.

Observar que, en ausencia de disipación y de flujo de partículas la ecuación se reduce a:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \overrightarrow{J_q} = 0$$

### CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA, LEY DE OHM:

Como sabemos la relación entre el campo eléctrico y la densidad de corriente está dada por la ley de Ohm:

$$\overrightarrow{J_E} = \sigma_E \overrightarrow{E}$$
,

donde  $\sigma_E$  en la conductividad eléctrica y  $\vec{E}=-\nabla \varphi$  siendo  $\varphi$  el potencial eléctrico.

$$\overrightarrow{J_E} = -\sigma_E \nabla \varphi$$

Si consideramos que los portadores de carga en un metal son los electrones y los aproximamos como un gas diluido de electrones, estos son dispersados por los iones de la red, manteniendo un movimiento aleatorio que da en promedio un desplazamiento nulo. Cuando se aplica un campo eléctrico adquieren una velocidad promedio en la dirección del campo, supongamos en z. Así para una densidad de portadores  $\rho$  con cargas q:

$$J_{Ez} = \frac{n}{V} q \langle v_z \rangle = -\sigma_E \frac{\partial \varphi}{\partial z}$$

Usando la segunda ley de Newton  $\vec{F} = q\vec{E} = m\vec{a}$  y asumiendo que en las colisiones con los iones de la red cristalina la velocidad de las partículas se anula:

$$\langle v_z \rangle = \frac{q}{m} E \tau$$

$$J_{Ez} = \frac{nq^2}{Vm} \tau E = \sigma_E E \quad \Rightarrow$$

$$\sigma_E = \frac{nq^2}{Vm} \tau$$

### ECUACIÓN DE CONTINUIDAD PARA LA CARGA

Recordar que se debe satisfacer la ecuación de continuidad de la carga:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \overrightarrow{J_E} = 0,$$

donde  $\rho$  es la densidad volumétrica de carga eléctrica.

Esta ley establece que, si la densidad de corriente diverge de un volumen, entonces en esa región la carga decrece.

### ECUACIÓN DE CONTINUIDAD PARA LAS PARTÍCULAS

La variación de la densidad de partículas, n/V, en ausencia de reacciones químicas, por unidad de tiempo, en un dado volumen, debe ser igual al flujo de partículas a través de la superficie que limita el volumen, en forma diferencial.

$$\frac{\partial (n/V)}{\partial t} + \nabla \cdot \overrightarrow{J_n} = 0$$

### DIFUSIÓN, TRANSPORTE DE MOLÉCULAS: LEYES DE FICK

En equilibrio las moléculas se distribuyen uniformemente en todo el volumen del sistema.

La difusión es un proceso fuera de equilibrio en el que ocurre un transporte de moléculas impulsado por gradientes de concentraciones que busca reestablecer el equilibrio.

En esta sección estudiaremos la autodifusión, que es la difusión de un tipo de moléculas impulsado por un gradiente del mismo tipo de molécula, es decir, las moléculas que difunden son iguales a las restantes.

$$\overrightarrow{J_n} = -D\nabla\left(\frac{n}{V}\right),$$

donde D es definido positivo y es el coeficiente de difusión; n/V el número medio de moléculas por unidad de volumen. El signo negativo se elige para que el flujo sea en dirección contraria al gradiente.

En el caso de que el gradiente de concentración ocurra en una dimensión, elegimos que sea z:

$$J_z = -D \frac{\partial \left(\frac{n}{V}\right)}{\partial z} \quad 1era. Ley de Fick$$

### DIFUSIÓN: LEYES DE FICK, LA ECUACIÓN DE DIFUSIÓN

En ausencia de reacciones químicas, la ecuación de continuidad establece que la variación dl número de partículas en un dado volumen (A dz) debe ser igual al balance neto entre las partículas que entran y salen de dicho volumen:

$$\frac{\partial \left(\frac{n}{V}Adz\right)}{\partial t} = J_z(z)A - J_z(z + dz)A$$

Si el sistema no se mueve como un todo, eliminamos la dependencia temporal de dz:

$$\frac{\partial \left(\frac{n}{V}\right)}{\partial t} dz = J_z(z) - J_z(z + dz)$$

$$\frac{\partial (n/V)}{\partial t} = \frac{\left(J_z(z) - J_z(z + dz)\right)}{dz} = -\frac{\partial J_z}{\partial z} (1)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \text{ ec. de Difusión o 2da. ley de Fick}$$

Observar, que la ecuación (1) es la ecuación de continuidad para el caso de un flujo unidimensional. Así la ecuación de difusión en 3 dimensiones es:  $\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n$ 

### COEFICIENTE DE AUTODIFUSIÓN D EN UN GAS DILUIDO:

Con argumentos similares a los anteriores, dividamos al sistema mediante un plano perpendicular a z, las densidades serán diferentes a ambos lados del plano. En un dt, las moléculas que se encuentren en un volumen  $\langle v \rangle dt dA$  atravesarán el plano, tendremos entonces por  $\frac{1}{6V}n(z-l)\langle v \rangle dt dA$  moléculas hacia arriba y  $\frac{1}{6V}n(z+l)\langle v \rangle dt dA$  hacia abajo. Entonces el flujo neto por unidad de tiempo y área será:

$$J_z = \frac{1}{6V}n(z-l)\langle v \rangle - \frac{1}{6V}n(z+l)\langle v \rangle$$

Desarrollando en serie de potencias hasta primer orden:

$$n(z-l) = n(z) - \frac{\partial n(z)}{\partial z}l + \cdots \quad y \qquad n(z+l) = n(z) + \frac{\partial n(z)}{\partial z}l + \cdots$$

$$J_z = -\frac{1}{3}\langle v \rangle l \frac{\partial \left(\frac{n(z)}{V}\right)}{\partial z} = -D \frac{\partial \left(\frac{n(z)}{V}\right)}{\partial z} \Rightarrow D = \frac{1}{3}\langle v \rangle l$$

Usando 
$$l = \frac{V}{\sqrt{2}\sigma n}$$
  $y \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{m\pi}}$ :  $D = \frac{\langle v \rangle V}{3\sqrt{2}\sigma n} = \frac{V}{3\sqrt{2}\sigma n} \left(\frac{8k_BT}{m\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2V}{3\sigma n} \left(\frac{k_BT}{m\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$ 

Reemplazando  $\frac{p}{k_BT} = \frac{n}{V}$ , llegamos al coeficiente de difusión:  $D = \frac{2}{3\sigma p} \left(\frac{(k_BT)^3}{m\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$ 

Si aproximamos 
$$\langle v \rangle \approx \langle v^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3k_BT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$
 obtenemos  $D = \frac{1}{\sigma p} \left(\frac{(k_BT)^3}{6m}\right)^{\frac{1}{2}}$ 



# FIN CLASE 17