

6 Tema 6: Sistemas fuera de equilibrio.

6.1 Teoría cinética del transporte. (Reif 12.1-12.3)

Hasta hora hemos estudiado sistemas en equilibrio, pero hay situaciones muy frecuentes donde el sistema no está exactamente en equilibrio, sino en el proceso de alcanzarlo. Por ejemplo, una barra metálica donde calentamos alguno de los extremos y hay transferencia de calor por su interior. Esta transferencia depende de la diferencia (gradiente) de temperaturas y de una propiedad llamada conductividad térmica del material. Estos casos, que son muy interesantes, tienen una descripción fenomenológica, que ahora trataremos de describir desde un punto de vista más microscópico. Por ejemplo, el caso de la barra se modeliza mediante una relación entre el flujo de calor (energía transmitida por unidad de tiempo y unidad de superficie transversal) y el gradiente de temperatura, es decir

$$\frac{Q}{\Delta t S} = \kappa \frac{\Delta T}{L} \rightarrow \frac{dQ}{dt} = S\kappa \frac{dT}{dx}$$

donde el coeficiente κ es la conductividad térmica.

También es importante diferenciar entre equilibrio y estado estacionario. Mientras en el primer caso hablamos de sistemas aislados en equilibrio, cuando ninguno de los parámetros importantes depende del tiempo, en el segundo caso se tiene un sistema no aislado que, aunque esté continuamente cercano al equilibrio, intercambia energía o partículas con su entorno y los parámetros macroscópicos (temperatura, densidad) varían con el tiempo.

Empezaremos discutiendo la teoría cinética o de transporte en el caso de gases diluidos, que significa que se cumplen las siguientes condiciones:

- El tiempo que transcurre entre colisiones de partículas a nivel microscópico es mucho mayor que el tiempo característico de las colisiones.
- La probabilidad de colisión simultánea de más de dos partículas es despreciable (no hay procesos de tres cuerpos).
- La separación entre partículas es mucho mayor que la longitud de onda de de Broglie (sistema clásico). Por tanto, las trayectorias de las partículas se pueden considerar clásicas, aunque en el momento de la colisión (o interacción) es necesario incluir alguna consideración cuántica.

6.1.1 Tiempo de colisión y recorrido libre medio. Movimiento Browniano.

Consideremos la probabilidad $P(t)$ de que una partícula con velocidad \vec{v} se mueva sin sufrir ninguna colisión durante un tiempo total t . Esta función debe cumplir que $P(t = 0) = 1$, $P(t \rightarrow \infty) = 0$ y ser una función siempre decreciente. Denotamos por ωdt la probabilidad de sufrir una colisión entre t y $t + dt$, donde ω es la probabilidad por unidad de tiempo (una densidad de probabilidad), que se denomina ritmo de colisión (collision rate), que supondremos independiente de la historia anterior y siempre el mismo para todas las colisiones, da igual donde y cuando se produzcan (aunque sí puede depender de la velocidad, por ejemplo).

La probabilidad de que no colisione tras $t + dt$ será la probabilidad de que ya haya sobrevivido tras un tiempo t , multiplicada por la probabilidad de que tampoco colisione entre t y $t + dt$ que es $1 - \omega dt$. Por tanto, tendremos

$$P(t + dt) = P(t)(1 - \omega dt)$$

o sea

$$\frac{P(t + dt) - P(t)}{dt} = -\omega P(t)$$

que en el límite $dt \rightarrow 0$ nos lleva a

$$\frac{dP}{dt} = -\omega P(t)$$

que podemos integrar inmediatamente para obtener:

$$P(t) = e^{-\omega t} .$$

Esta ya satisface la condición inicial $P(0) = 1$.

Así pues, la probabilidad de que una molécula de un gas diluido, tras no interactuar durante un tiempo t , lo haga precisamente entre t y $t + dt$ será la probabilidad de no haber colisionado hasta t por la probabilidad de colisionar justo en ese intervalo dt :

$$\mathcal{P}(t)dt = P(t)\omega dt = \omega e^{-\omega t} dt .$$

Notar que esta probabilidad también está normalizada $\int_0^\infty \mathcal{P}(t)dt = 1$.

Definiremos el *tiempo de colisión* o *tiempo de relajación* como el tiempo medio entre colisiones, es decir:

$$\tau \equiv \langle t \rangle = \int_0^\infty t \mathcal{P}(t) dt = \int_0^\infty t \omega e^{-\omega t} dt = \frac{1}{\omega}$$

o sea, que también podemos reescribir nuestras expresiones en términos de τ en vez de ω , por ejemplo $\mathcal{P}(t) = \frac{e^{-t/\tau}}{\tau}$.

Ejercicio: Demostrar que $\langle t^2 \rangle = \frac{2}{\omega^2}$ y la desviación cuadrática media $\sigma = \sqrt{\langle \Delta t^2 \rangle} = \frac{1}{\omega}$.

Llamaremos *recorrido libre medio* a la distancia media que recorre la partícula entre colisiones, es decir $\bar{l} = \bar{v}\tau$, donde hemos indicado por \bar{v} a la velocidad media. Un gas está caracterizado por su recorrido libre medio y su tiempo de relajación (o por su velocidad media).

Notar la completa analogía con los problemas de la *ruleta rusa* que estuvimos discutiendo a principio de curso. Tenemos que:

- p = probabilidad de disparar
- $q = 1 - p$ probabilidad de no disparar
- $(1 - p)^{N-1}$ probabilidad de sobrevivir $N - 1$ disparos
- $\mathcal{P}(N) = (1 - p)^{N-1}p$ probabilidad de sobrevivir $N - 1$ disparos y morir justamente al intento N
- La probabilidad ya está normalizada

$$\sum_{n=1}^{\infty} \mathcal{P}(n) = p(1 + q + q^2 + \dots) = \frac{p}{1 - q} = 1 .$$

- Ejercicio: demostrar que $\langle n \rangle = \frac{1}{p}$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n \mathcal{P}(n) = \sum_{n=1}^{\infty} n p q^{n-1} = \frac{p}{q} \sum_{n=1}^{\infty} n q^n = p \frac{\partial}{\partial q} \sum_{n=1}^{\infty} q^n = p \frac{\partial}{\partial q} \frac{q}{1 - q} = \frac{1}{p} \quad (1)$$

Por tanto, si identificamos $p = \omega dt$ y $t = ndt$, vemos que en el límite $dt \rightarrow 0$, $p \rightarrow 0$, $n \rightarrow \infty$, recuperamos todo lo que hemos hecho en esta clase.

Con esta información, ya podemos entender la idea básica movimiento del Browniano. Si recordamos resultados de los primeros temas, con el random walk en una dimensión con $p = q = 1/2$ vimos que en el límite de un gran número de pasos la distribución era Gaussiana, con $\sigma^2 = Nl^2$ y ahora sabemos que $l = \bar{l}$ y $N = t/\tau$, así pues $\sigma \propto \sqrt{t}$, y la dispersión aumenta con el tiempo.

6.1.2 Sección eficaz.

Otro concepto fundamental es el de la *sección eficaz (de dispersión)*, en inglés **scattering cross section**, que usaremos para describir la colisión o encuentro entre dos partículas. Consideremos partículas representadas por esferas duras de radio a , y llamemos b al parámetro de impacto. Si $b < 2a$ las partículas colisionarán, es decir, si lanzamos un gran número de partículas paralelas, solo aquellas que incidan dentro de un área $\sigma_0 = \pi(2a)^2 = \pi b^2$ alrededor del objetivo sufrirán la interacción y serán dispersadas.

Denotemos por el subíndice 1 a las partículas incidentes y por el 2 a los objetivos. Si las partículas proyectil y objetivo se mueven con \vec{v}_1 y \vec{v}_2 , respectivamente tenemos que $\vec{V} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$ y por tanto

$$V^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 .$$

Para calcular $\langle V \rangle$, sabemos que cuando promediamos sobre todos los ángulos, el último término se cancela. Además, en primera aproximación despreciamos la diferencia entre valores medios y *root mean square*, y supondremos que $\langle v_1 \rangle = \langle v_2 \rangle = \langle v \rangle$ para escribir

$$\langle V \rangle \approx \sqrt{\langle v_1 \rangle^2 + \langle v_2 \rangle^2} = \sqrt{2}\langle v \rangle .$$

Si denotamos por \mathcal{F} al flujo de partículas incidentes (por unidad de tiempo y área perpendicular a la dirección de la velocidad), y por \mathcal{N} al número de partículas dispersadas por unidad de tiempo, definimos la sección eficaz como sigue:

$$\sigma_0 = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{F}} .$$

Veamos la relación con el recorrido libre medio y el tiempo de colisión. El flujo lo podemos escribir como

$$\mathcal{F} = n_1 \langle V \rangle$$

donde n_1 es la densidad de partículas incidentes (por unidad de volumen) y $\langle V \rangle$ la velocidad relativa media respecto a la partícula objetivo. Por tanto, el número de colisiones por unidad de tiempo **sobre un único objetivo** será

$$\mathcal{N} = \sigma_0 n_1 \langle V \rangle$$

y la probabilidad de colisión ω (que no es más que la fracción de partículas incidentes que realmente chocan) la podemos obtener multiplicando por el

número total de objetivos, y dividiendo por el número total de partículas incidentes, es decir

$$\omega = \frac{1}{\tau} = \sigma_0 n_2 \langle V \rangle$$

O sea que finalmente hemos llegado a

$$\bar{l} = \tau \langle v \rangle = \tau \frac{\langle V \rangle}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2} n_2 \sigma_0}$$

El factor $\sqrt{2}$ puede variar, y para calcularlo debemos saber la forma de la distribución de velocidades. Incidentalmente, el cálculo preciso (sin usar r.m.s) pero con la distribución de Maxwell da este mismo resultado. De todas formas, lo importante es saber el orden de magnitud. Por ejemplo, para un gas a temperatura ambiente de 300 K, y presión atmosférica, la densidad de partículas usando gas ideal es $n = \frac{p}{kT} = 2.4 \times 10^{19}$ moléculas/cm³.

Supongamos un diámetro molecular de $d = 2 \times 10^{-8}$ cm, o sea

$$\sigma_0 = \pi d^2 = 1.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$$

y por tanto

$$\bar{l} \approx \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma_0} = 3 \times 10^{-5} \text{ cm} \gg d$$

O sea, que la aproximación de colisiones poco frecuentes (gas diluido) está más que justificada en este caso. Si tomamos velocidades medias típicas (ver ejercicios de temas anteriores) de $\bar{v} = 500$ m/s, tenemos que

$$\tau = \frac{\bar{l}}{\bar{v}} = 6 \times 10^{-10} \text{ s}$$

o bien $\omega = 2 \times 10^9$ Hz, que cae en la región de microondas.

6.2 Autodifusión. (Reif 12.5)

Consideremos un gas compuesto por distintos elementos químicos, por ejemplo aire, donde tenemos nitrógeno y oxígeno, o el agua del mar con zonas con distinta concentración salina. En una situación de total equilibrio, las concentraciones o abundancias son las mismas en todos los puntos del espacio. Sin embargo, en muchas situaciones, tenemos un gradiente de concentraciones con, localmente, un exceso o defecto de un cierto componente. Esto no será una situación de equilibrio, y habrá una tendencia a uniformizar la composición.

Hemos definido el flujo anteriormente. Recordemos que era el número medio de moléculas que cruzan una cierta unidad de área normal a una dirección dada, por unidad de tiempo. Lo razonable es pensar que ese flujo dependerá del gradiente, y podemos postular que sea proporcional a este con un cierto coeficiente de auto-difusión D . En forma vectorial:

$$\vec{J} = -D\nabla n$$

donde n es la densidad del tipo particular de molécula cuya concentración estamos siguiendo. El signo menos indica que, como D está definido positivo, las moléculas pasan de zonas de mayor a menor concentración. Consideremos el caso unidimensional donde $n(z)$, y por tanto $\vec{J} = J_z \vec{e}_z$. En un cierto volumen de grosor dz , y área horizontal A , como el número total de moléculas se conserva, podemos establecer un balance entre el número de moléculas entrantes y salientes y su variación temporal:

$$\frac{\partial}{\partial t}(nAdz) = AJ_z(z) - AJ_z(z + dz) \quad (2)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t}dz = \cancel{J_z(z)} - \left[\cancel{J_z(z)} + \frac{\partial J_z}{\partial z}dz \right] \quad (3)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J_z}{\partial z} \quad (4)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \quad (5)$$

siempre que D sea constante y no dependa de z . Esta es la ecuación de difusión, que vemos que tiene la misma forma matemática que la ecuación del calor.

Una solución matemática analítica de esta ecuación en derivadas parciales es

$$n(z, t) = \frac{n_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-z^2/4Dt} \quad (6)$$

donde n_0 es el número total de partículas (la normalización dada por la integral sobre todo el espacio). Notar que los datos iniciales de esta solución nos dan una delta de Dirac en $t = 0$.

Comparando esta solución con el camino aleatorio en una dimensión, vemos que se corresponde a $\sigma^2 = 2Dt = \langle z^2 \rangle$, es decir, el desplazamiento cuadrático medio de una partícula está relacionado con la difusividad o coeficiente de difusión. Si usamos el recorrido libre medio y el tiempo de colisión como referencias, tenemos $\langle z^2 \rangle \approx \bar{l}^2$ y $t \approx \tau$ podemos estimar que

$$D = \alpha \frac{\bar{l}^2}{\tau}$$

donde el factor α es un coeficiente de orden unidad que dependerá sobre todo de la dimensionalidad y de la distribución de velocidades. En 3D por ejemplo tendremos que $\langle r^2 \rangle = 6Dt$.

Veamos con un poco más de detalle el coeficiente de difusión. Supongamos que nuestra densidad solo depende de z y consideremos un volumen de sección horizontal A y comprendido entre los valores $z - \bar{l}$ y $z + \bar{l}$. De todas las partículas, aproximadamente 1/3 tendrán como componente dominante de la velocidad v_x , 1/3 la v_y , y un 1/3 la v_z . De estas últimas, la mitad tendrán velocidades positivas y la mitad negativas. En el plano $z = \text{constante}$, en un instante dado, tendremos pues atravesándolo $n/6$ partículas que vienen de $z + \bar{l}$ con velocidad negativa $-\bar{v}$ y $n/6$ partículas que vienen de $z - \bar{l}$ con velocidad negativa $+\bar{v}$, por tanto tendremos

$$J_z \approx \frac{1}{6} \bar{v} n(z - \bar{l}) - \frac{1}{6} \bar{v} n(z + \bar{l}) \approx \frac{1}{6} \bar{v} \left(-2\bar{l} \frac{\partial n}{\partial z} \right)$$

y podemos identificar $D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{l}$. Usando los mismos valores de la clase anterior, podemos estimar

$$D = \frac{1}{3} (5 \times 10^4 \text{ cm/s}) (3 \times 10^{-5} \text{ cm}) = 0.5 \text{ cm}^2/\text{s}$$

que se acerca al valor experimental para nitrógeno a 273 K de 0.2 cm²/s.

Si queremos calcular mejor las cosas, podemos usar todos los resultados obtenidos anteriormente, por ejemplo usando la distribución de Maxwell. Recordando que:

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma_0} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_0} \frac{kT}{\bar{p}} \quad (7)$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (8)$$

$$D = \frac{2}{2\sqrt{\pi}} \frac{1}{\bar{p}\sigma_0} \sqrt{\frac{(kT)^3}{m}} \quad (9)$$

6.3 Ecuación de Langevin. Teorema de fluctuación-disipación. (Pathria 14.4, Reif 15.5-15.6)

Consideremos el movimiento de una partícula libre de masa m que se mueve en un fluido y que solo está sujeta a la interacción de todo el resto de partículas que la rodean. La ecuación del movimiento (clásica) será:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \mathcal{F}(t)$$

donde $\mathcal{F}(t)$ es la fuerza debido al *bombardeo* del resto de partículas. La idea de Langevin fue descomponer $\mathcal{F}(t)$, que fluctua con el tiempo, en dos partes:

- Una parte cuyo promedio temporal da una contribución viscosa o de arrastre (drag) de la forma $-\alpha\vec{v}$, donde al coeficiente $1/\alpha$ se le suele llamar *movilidad*. Esta sería la contribución *lenta*.
- Una parte debido a las fluctuaciones muy rápidas cuyo promedio temporal da cero.

Es decir, la ecuación de Langevin :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\alpha\vec{v} + F(t)$$

con $\langle F(t) \rangle = 0$ (promedio temporal). Por tanto, tomando el promedio temporal de la ecuación obtenemos:

$$m \frac{d\langle \vec{v} \rangle}{dt} = -\alpha \langle \vec{v} \rangle$$

cuya solución sabemos que es

$$\langle \vec{v} \rangle = \vec{v}_0 e^{-t/\tau}$$

con $\tau = m/\alpha$. Es decir, la velocidad promedio (drift) de la partícula decae con el tiempo a un ritmo determinado por un cierto tiempo de relajación τ . Esto es un caso típico que encontramos en procesos disipativos irreversibles, donde la energía se va disipando debido a la viscosidad. Dividiendo la ecuación del movimiento por la masa, podemos escribir la ecuación para la aceleración instantánea

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{\vec{v}}{\tau} + A(t)$$

donde recordemos que $\langle A(t) \rangle = 0$.

Como comentario, comparemos la ecuación de Langevin con la ecuación que describe un circuito LR de corriente alterna

$$L \frac{dI}{dt} = -RI + V(t)$$

donde $\langle V(t) \rangle = 0$.

6.3.1 Cálculo del desplazamiento cuadrático medio.

Tomando ahora el producto escalar por \vec{r} , y usando que

$$\vec{r} \cdot \vec{v} = \frac{1}{2} \frac{dr^2}{dt}$$

y por tanto

$$\vec{r} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d^2 r^2}{dt^2} - v^2$$

podemos obtener

$$\frac{d^2 \langle r^2 \rangle}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d \langle r^2 \rangle}{dt} = 2 \langle v^2 \rangle$$

donde el término $\langle \vec{r} \cdot \vec{A}(t) \rangle$ se cancela porque suponemos que NO hay correlación entre la posición y la aceleración instantánea, y si son variables independientes

$$\langle \vec{r} \cdot \vec{A}(t) \rangle = \langle \vec{r} \rangle \cdot \langle \vec{A}(t) \rangle = 0 .$$

Si ahora consideramos que el fluido están en equilibrio térmico, sabemos que por el principio de equipartición $\langle v^2 \rangle = 3kT/m$ y por tanto

$$\frac{d^2 \langle r^2 \rangle}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d \langle r^2 \rangle}{dt} = \frac{6kT}{m}$$

que se puede integrar para obtener la solución:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{6kT\tau^2}{m} \left[\frac{t}{\tau} - (1 - e^{-t/\tau}) \right]$$

Ejercicio: comprobar que la solución satisface la ODE, donde las condiciones iniciales que se han tomado corresponden a que en $t = 0$ a $\langle r^2 \rangle = 0$ y $\frac{d \langle r^2 \rangle}{dt} = 0$.

Veamos el comportamiento asintótico en los casos límite. Si $t \ll \tau$ tenemos que

$$\langle r^2 \rangle \approx \frac{6kT\tau^2}{m} \left[\frac{t}{\tau} - \left(1 - \left(1 - \frac{t}{\tau} + \frac{t^2}{2\tau^2} + \dots \right) \right) \right] = \frac{3kT}{m} t^2 = \langle v^2 \rangle t^2$$

que es consistente con el movimiento de una partícula libre $\vec{r} = \vec{v}t$. En cambio, para $t \gg \tau$ se tiene

$$\langle r^2 \rangle \approx \frac{6kT\tau}{m} t = \frac{6kTt}{\alpha}$$

que usando la relación entre recorrido libre medio y coeficiente de difusión (en 3 dimensiones espaciales) $\bar{l}^2 = 6Dt$ nos permite identificar $D = kT/\alpha$.

A esta relación entre la movilidad y la difusividad se la conoce como relación de Einstein. La irreversibilidad de la relación $\langle r^2 \rangle \propto t$ es evidente y ya la hemos discutido varias veces. De aquí queda claro que la irreversibilidad de la disipación aparece debido a las fluctuaciones aleatorias debido a los choques continuos.

A partir de $D = kT/\alpha$, y haciendo uso de la ley de Stokes para el movimiento de una esfera de radio R en un fluido viscoso, que nos da

$$\alpha = 6\pi\eta r ,$$

podemos obtener la relación que permite calcular el número de Avogadro.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \rightarrow N_A = \frac{R}{k} = \frac{RT}{6\pi r \eta D}$$

En 3 dimensiones espaciales, tendremos

$$D = \frac{\bar{l}^2}{6t}$$

y por tanto

$$N_A = \frac{RTt}{\pi\eta r \bar{l}^2} .$$

Si el movimiento está restringido a una dimensión, recordemos que

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2t}$$

y por tanto

$$N_A = \frac{RTt}{3\pi\eta r \langle x^2 \rangle} .$$