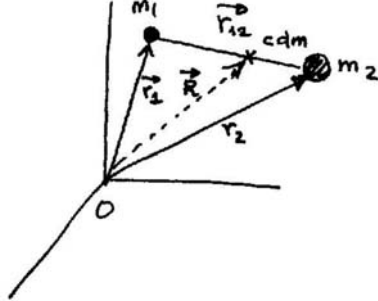


## TCG Aplicacions: Fenòmens de transport i cinètica molecular

### 1.El problema dels dos cossos: velocitat relativa quadràtica

En primer lloc veurem que la descripció d'aquest sistema pot efectuar-se amb el concurs



de  $(m_1, v_1; m_2, v_2)$ , o alternativament de  $(M, u; \mu, u_r)$ , on  $U$  és la velocitat del cdm,  $u_r$  la velocitat relativa  $u_r = v_2 - v_1$ ,  $M = m_1 + m_2$  i  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ . Després relacionarem  $u_r$  amb la temperatura. Escrivim:

$$\left. \begin{array}{l} \vec{r}_{12} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \\ M = m_1 + m_2 \\ M\vec{R} = m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \rightarrow \vec{u}_r = \vec{v}_2 - \vec{v}_1 \\ \rightarrow \rightarrow \\ \rightarrow \rightarrow \end{array} \left\{ \begin{array}{l} m_2\vec{u}_r = m_2\vec{v}_2 - m_2\vec{v}_1 \\ M\vec{U} = m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2 \\ M\vec{U} - m_2\vec{u}_r = M\vec{v}_1 \end{array} \right. \quad (1.1)$$

d'on podem escriure:

$$\boxed{\vec{v}_1 = \vec{U} - \frac{m_2}{M}\vec{u}_r} \text{ i, amb } \vec{u}_r = \vec{v}_2 - \vec{v}_1, \boxed{\vec{v}_2 = \vec{U} + \frac{m_1}{M}\vec{u}_r} \quad (1.2)$$

D'ara endavant ometrem la fletxa per a indicar el caràcter vectorial de les velocitats. Ho sobreentendrem. Escrivim tot seguit la conservació del moment per demostrar que  $U = Ct$ .

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = m_1 \left( U - \frac{m_2}{M} u_r \right) + m_2 \left( U + \frac{m_1}{M} u_r \right) = MU = Ct. \Rightarrow U = Ct., \quad (1.3)$$

cosa que vol dir que el centre de massa efectua un moviment rectilini i uniforme. Escrivim ara la conservació de l'energia per descriure el sistema en termes de  $U$  i  $u_r$ :

$$2E = m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = m_1 \left( U - \frac{m_2}{M} u_r \right)^2 + m_2 \left( U + \frac{m_1}{M} u_r \right)^2 = MU^2 + \mu u_r^2 \quad (1.4)$$

Hi ha, doncs un canvi formal de  $(m_1, v_1; m_2, v_2)$  per  $(M, u; \mu, u_r)$ .

Si tenim una mescla de dos gasos en un flascó, cadascun dels gasos l'ocupa com si l'altre no fóra present. El principi d'equipartició ens diu que a una temperatura determinada tenim que  $\overline{E_c}(1) = \overline{E_c}(2) = (3/2)kT$ . Aleshores, podem continuar escrivint que  $\overline{E_c}(M) = \overline{E_c}(\mu) = (3/2)kT$ , amb la qual cosa concloem que,

$$\overline{u_r^2} = \frac{3kT}{\mu} \quad (1.5)$$

Si resulta que  $m_1 = m_2 = m$ , aleshores  $v_1 = v_2$ ,  $\mu = m/2$ , de manera que,

$$\boxed{\overline{v^2} = \frac{\overline{u_r^2}}{2}} \quad (m_1 = m_2). \quad (1.6)$$

## 2. Funció de distribució d'una mescla de gasos

Si en un flascó hi ha  $N_A$  molècules del gas A i  $N_B$  molècules del gas B, hi ha  $N = N_A N_B$  parelles possibles AB, cadascuna amb una velocitat relativa  $u_r$ .

Si admetem isotropia i homogeneïtat, la fracció  $\delta N/N$  de parelles amb una velocitat relativa  $u_r$  serà  $\delta N/N = f(u_x) f(u_y) f(u_z) du_x du_y du_z$ . Seguint ara al peu de la lletra la deducció efectuada en la lliçó anterior, concloem que:

$$\frac{\delta N}{N} = 4 \pi \alpha^3 u_r^2 e^{-\beta^2 u_r^2} du_r, \quad (2.1)$$

De la condició  $\int dN = N$  concloem igualment que  $\beta = \alpha\sqrt{\pi}$ . Per al càlcul de  $\beta$  considerem l'eq. (1.5):

$$\overline{u_r^2} = \int_0^\infty u_r^2 \frac{dN}{N} = \frac{3kT}{\mu} \Rightarrow \beta^2 = \frac{\mu}{2kT}. \quad (2.2)$$

Amb tot arribem a,

$$\frac{\delta N}{N} = 4 \pi \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\mu u_r^2 / 2kT} u_r^2 du_r. \quad (2.3)$$

La fracció de parelles AB amb velocitat relativa  $u_r$  segueix una distribució exactament Maxwelliana. Podem calcular com en la lliçó anterior que,

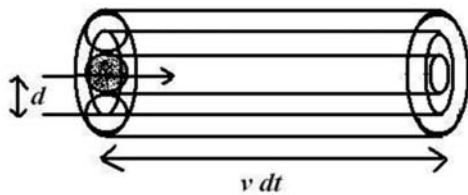
$$\overline{u_r} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}} \quad (2.4)$$

Fixem-nos que si  $m_A = m_B$ , aleshores  $\mu = m/2$  i, des de (2.4),  $\overline{u_r} = \sqrt{2} \bar{v}$ .

## 3. Recorregut lliure mitjà

Tot seguit presentem una deducció intuïtiva, no completament rigorosa, d'aquest concepte. En la secció 6 hi ha una deducció més rigorosa.

Imaginem una molècula que es mou a la velocitat mitjana  $\bar{v}$ . En el temps  $dt$  recorre una longitud  $\bar{v} dt$ . Les altres molècules també van, en mitjana, a la velocitat  $\bar{v}$ . Imaginem que, en mitjana, fem que "totes les altres" molècules estiguen quietes. És a dir, que ubiquem l'observador sobre una "de les altres" molècules.



Fixem-nos que d'aquesta manera les molècules lligades al sistema de referència mòbil estaran estàtiques, mentre que "la molècula" inicialment considerada anirà a una velocitat relativa  $\bar{u}_r$ . Aquesta, en un temps  $dt$ , xoca contra totes aquelles molècules estàtiques que tenen el seu centre de massa dins d'un cilindre de volum  $dV = \pi d^2 \bar{u}_r dt$ , on  $d$  és el diàmetre molecular. L'espai recorregut per la molècula és  $dl = \bar{v} dt$  i el nombre de xocs serà igual a  $n dV = n \pi d^2 \bar{u}_r dt$ , on  $n$  és el nombre de molècules per unitat de volum. Definim recorregut lliure mitjà  $\lambda$  a l'espai que recorre una molècula sense xocar, i.e.,

$$\lambda = \frac{\bar{v} dt}{n \pi d^2 \bar{u}_r dt} = \frac{\bar{v}}{n \pi d^2 \sqrt{2} \bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2} \quad (3.1)$$

Anàlogament podem estimar la freqüència  $f$  de xocs (xocs per unitat de temps):

$$f = n \pi d^2 \bar{u}_r = n \pi d^2 \sqrt{2} \bar{v} \quad (3.2)$$

i el temps entre col·lisions  $\tau = 1/f$ .

#### 4. Fenòmens de transport

La propietat de transport d'una substància és la seua capacitat per transferir matèria, energia, etc., des d'un lloc a un altre. Per exemple, les molècules d'un gas o líquid (i fins i tot un sòlid) difondrien si existeix un gradient de concentracions fins que la composició es fa uniforme i el gradient desapareix. La conducció tèrmica és el transport d'energia provocat per un gradient de temperatura. La conducció elèctrica és un transport de càrrega provocat per un gradient de potencial elèctric. La viscositat veurem que és una mesura del transport de quantitat de moviment provocat per un gradient de velocitats.

La velocitat de migració de *propietat* (massa, energia, càrrega, moment lineal, etc.) a través de la unitat de superfície s'anomena flux  $J$ . Així, en difusió, el flux  $J$  presenta unitats  $\text{Kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , en transport d'energia  $\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$  etc.

Excepte per a gradients molt grans, hi ha una proporcionalitat entre flux d'una propietat i el gradient de la magnitud que l'origina. A més a més, com que el flux provoca la disminució del gradient, flux i gradient tenen direccions (signes) contraris. Així escrivim per a un flux en la direcció  $z$ :

$$J_z = -\alpha \frac{dX}{dz}, \quad (4.1)$$

que particularitzem per a cada cas. Així en el transport de matèria (difusió) trobem la llei de Fick:

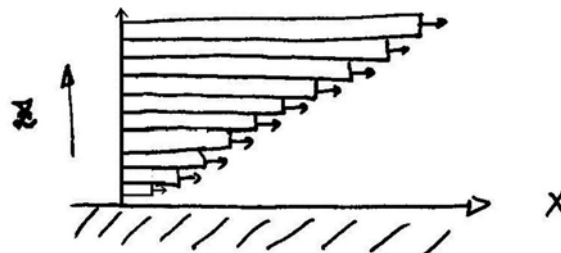
$$J_z(\text{matèria}) = -D \frac{dc}{dz}, \quad (4.2)$$

on  $D$  és el coeficient de difusió i la derivada representa el gradient de concentració. En el transport d'energia trobem,

$$J_z(\text{energia}) = -\kappa \frac{dT}{dz}, \quad (4.2)$$

on  $\kappa$  és el coeficient de conductivitat tèrmica.

Per veure la connexió entre flux de matèria i viscositat considerem un fluid en règim laminar. La làmina de fluid en contacte amb la base no es mou, mentre que la velocitat ( $v_x$ ) de les successives làmines creix amb la distància ( $z$ ) que estan de la base (vegeu la figura).



En el seu moviment desordenat, les molècules es mouen entre les distintes làmines, aportant, a la làmina a què arriben, la component  $x$  del moment lineal que posseïen en la làmina de la qual provenen.

Aleshores, una làmina és retardada per les molècules que vénen de les làmines més lentes i accelerada per les que vénen de les més ràpides. La suma dels dos efectes fa que tinga velocitat uniforme.

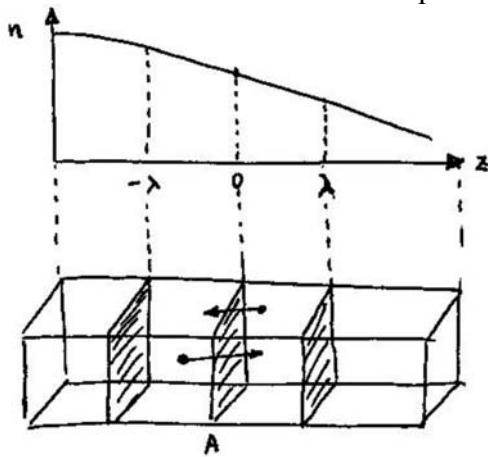
L'efecte de retard del fluid a avançar en la direcció  $x$  s'origina per la frenada que la base li transmet a través de les successives làmines. Diem que un fluid és més viscos quan flueix més lent (i.e. l'efecte de frenada és més efectiu). Aleshores li assignem un major coeficient  $\eta$  de viscositat. Aquest coeficient macroscòpic  $\eta$  mesura la transferència, el flux, de moment lineal  $x$  en la direcció  $z$  (per unitat de gradient  $dv_x/dz$ ):

$$J_z(\text{moment}) = -\eta \frac{dv_x}{dz}, \quad (4.3)$$

Tot seguit abordarem les interpretacions microscòpiques dels fenòmens de transport i donarem sentit físic als coeficients en base a la TCG.

#### 4.1 Difusió

Deduirem la llei de Fick des d'un punt de vista microscòpic en base a la TCG.



El nombre de molècules que passen a través de l'àrea  $A$  situada a en la posició  $z = 0$  han viatjat, en mitjana, "un recorregut lliure"  $\lambda$ . Aleshores provenen d'un lloc on la concentració serà (fins a primer ordre):

$$n(-\lambda) = n(0) - \lambda \left( \frac{dn}{dz} \right)_0 \quad (4.4)$$

Açò correspon al flux esquerra - dreta. El flux en sentit contrari s'origina a un lloc on la concentració és:

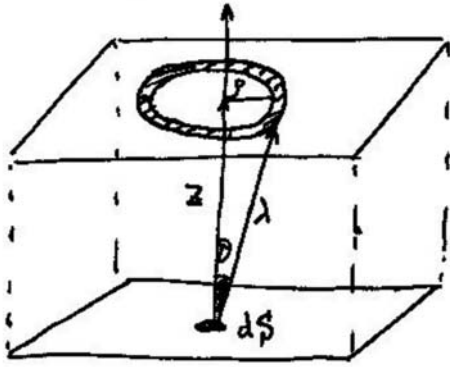
$$n(\lambda) = n(0) + \lambda \left( \frac{dn}{dz} \right)_0 \quad (4.5)$$

L'efusió a través d'un element d'àrea en la unitat de temps és  $(1/4) n \bar{v}$ . Aleshores, el flux esquerra - dreta serà  $J(E \rightarrow D) = 1/4 n(-\lambda) \bar{v}$ , mentre que el flux dreta - esquerra serà  $J(D \rightarrow E) = 1/4 n(\lambda) \bar{v}$ . Imaginem la temperatura uniforme, per aquest motiu la velocitat mitjana  $\bar{v}$  és igual en tots els llocs. El flux net serà doncs,

$$J_z = J(E \rightarrow D) - J(D \rightarrow E) = \frac{1}{4} \bar{v} \left[ n(0) - \lambda \left( \frac{dn}{dz} \right)_0 - n(0) - \lambda \left( \frac{dn}{dz} \right)_0 \right]$$

$$\Rightarrow \boxed{J_z = -\frac{1}{2} \lambda \bar{v} \left( \frac{dn}{dz} \right)_0} \quad \Rightarrow \quad \boxed{D = \frac{1}{2} \lambda \bar{v}} \quad (4.6)$$

La demostració anterior no ha tingut en compte que el recorregut lliure no ha de ser necessàriament efectuat en la direcció  $z$ ! A la figura següent hi ha ombrejada l'àrea, a l'alçada  $z$ , d'on s'originen recorreguts lliures mitjans que arriben a " $dS$ " en la làmina inferior (les trajectòries dels recorreguts esmentats formen un angle  $\theta$  amb l'eix  $z$  - vegeu la figura).



El seu nombre,  $dN_z$ , és proporcional a l'àrea ombrejada:

$$\begin{aligned} dN_z &= k dS = k 2\pi \rho d\rho \\ &= 2\pi k [\lambda \sin \theta] [\lambda \cos \theta d\theta] \\ &= 2\pi k \lambda^2 \sin \theta \cos \theta d\theta. \end{aligned}$$

La suma de tots els recorreguts  $\int dN_z$  l'anomenem  $N$ . En sumar àrees a distintes alçades "z" va canviant l'angle  $\theta$  segons la relació  $z = \lambda \cos \theta$  (vegeu

figura adjunta). Aleshores,

$$N = \int dN_z = 2\pi k \lambda^2 \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \pi k \lambda^2 \quad (4.7)$$

I el valor mitjà de la  $z$  queda:

$$\bar{z} = \frac{\int z dN_z}{\int dN_z} = \frac{2\pi k \lambda^2 \int_0^{\pi/2} (\lambda \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta}{\pi k \lambda^2} \Rightarrow \boxed{\bar{z} = \frac{2}{3} \lambda} \quad (4.8)$$

Cal corregir, doncs, les equacions (4.6) substituint  $\lambda$  per  $\bar{z} = 2\lambda/3$ :

$$\boxed{J_z = -\frac{1}{3} \lambda \bar{v} \left( \frac{dn}{dz} \right)_0} \quad \& \quad \boxed{D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}} \quad (4.9)$$

Atès que el recorregut lliure mitjà disminueix si la pressió creix, concloem que la difusió  $D$  disminueix si puja la pressió. Com que  $\bar{v} = (8kT/\pi m)^{1/2}$ , aleshores  $D$  és proporcional a la arrel quadrada de la temperatura, i.e. la difusió creix amb  $T$ . Finalment, com el recorregut lliure  $\lambda$  és menor si el diàmetre de la col·lisió creix,  $D$  serà major per a molècules petites.

## 4.2 Conductivitat tèrmica

L'energia mitjana que transporta cada molècula és  $\bar{\varepsilon} = f kT$  (on  $f = 3/2$  per a gasos monoatòmics).

En perfecte paral·lisme amb l'apartat anterior<sup>1</sup> (ara la densitat és uniforme). Tenim que:

$$J(E \rightarrow D) = \frac{1}{4} n \bar{v}(-\bar{z}) \bar{\varepsilon}(-\bar{z}) ; \quad \bar{v}(-\bar{z}) = \bar{v}(0) - \bar{z} \left( \frac{d\bar{v}}{dz} \right)_0 ; \quad \bar{\varepsilon}(-\bar{z}) = f k \left\{ T - \bar{z} \left( \frac{dT}{dz} \right)_0 \right\}$$

$$J(D \rightarrow E) = \frac{1}{4} n \bar{v}(\bar{z}) \bar{\varepsilon}(\bar{z}) ; \quad \bar{v}(\bar{z}) = \bar{v}(0) + \bar{z} \left( \frac{d\bar{v}}{dz} \right)_0 ; \quad \bar{\varepsilon}(\bar{z}) = f k \left\{ T + \bar{z} \left( \frac{dT}{dz} \right)_0 \right\}$$

El flux net resulta:

<sup>1</sup> Atkins, Aguilar, Moelwyn-Huges, etc. consideren  $\bar{v}$  constant, cosa que no és del tot correcta si la temperatura varia. Això comporta un canvi d'un factor 2/3 respecte de la demostració que s'ha seguit en aquestes notes.

$$J_z = \frac{1}{4} n \left[ \bar{v}(0) - \bar{z} \left( \frac{d\bar{v}}{dz} \right)_0 \right] f k \left[ T - \bar{z} \left( \frac{dT}{dz} \right)_0 \right] - \frac{1}{4} n \left[ \bar{v}(0) + \bar{z} \left( \frac{d\bar{v}}{dz} \right)_0 \right] f k \left[ T + \bar{z} \left( \frac{dT}{dz} \right)_0 \right]$$

$$J_z = \frac{1}{4} n f k \left[ -2 \bar{z} T \left( \frac{d\bar{v}}{dz} \right)_0 - 2 \bar{v}(0) \bar{z} \left( \frac{dT}{dz} \right)_0 \right]$$

$$\boxed{J_z = -\frac{1}{2} n \bar{z} f k \left( \frac{d(\bar{v}T)}{dz} \right)_0} \quad (4.10)$$

Recordant el valor de la velocitat mitjana,  $\bar{v} = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$ , tenim que:

$$\left( \frac{d(\bar{v}T)}{dz} \right) = \left( \frac{8k}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{d(T^{3/2})}{dz} = \frac{3}{2} \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \left( \frac{dT}{dz} \right) = \frac{3}{2} \bar{v} \left( \frac{dT}{dz} \right) \quad (4.11)$$

Aleshores,  $J_z = -\frac{1}{2} n \frac{2}{3} \lambda f k \frac{3}{2} \bar{v}_0 \left( \frac{dT}{dz} \right)_0$ ,

$$\boxed{J_z = -\frac{1}{2} n \lambda f k \bar{v}_0 \left( \frac{dT}{dz} \right)_0} \quad (4.12)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\kappa}$

Veiem que aquest cas és més complicat: el coeficient  $\kappa$  és funció de la velocitat mitjana i, en conseqüència, de la temperatura. No és un pur factor multiplicatiu. Atès que la temperatura varia amb  $z$ , també ho fa de la velocitat mitjana i el coeficient és, doncs, una funció de  $z$ ,  $\kappa = \kappa(z)$ .

### 4.3 Viscositat

Ja havíem comentat que la viscositat està relacionada amb el flux de moment lineal. Amb analogia amb els apartats anteriors:

$$J(E \rightarrow D) = \frac{1}{4} n \bar{v} m v_x(-\bar{z}) ; v_x(-\bar{z}) = v_x(0) - \bar{z} \left( \frac{dv_x}{dz} \right)_0$$

$$J(D \rightarrow E) = \frac{1}{4} n \bar{v} m v_x(\bar{z}) ; v_x(\bar{z}) = v_x(0) + \bar{z} \left( \frac{dv_x}{dz} \right)_0$$

$$\Rightarrow \boxed{J_z = -\frac{1}{3} n \bar{v} \lambda m \left( \frac{dv_x}{dz} \right)_0} \quad (4.12)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\eta}$

Veiem que la viscositat  $\eta$  d'un gas creix amb la temperatura (atès que la velocitat mitjana creix amb  $T$ ). En el cas d'un líquid sabem **experimentalment** que  $\eta$  disminueix amb  $T$ . La diferència deriva de l'existència de forces intermoleculares. Aquestes són un "fre" addicional al flux. De fet, el "fre" més important. L'agitació tèrmica "trenca" els lligams entre les molècules i aquestes flueixen més lliurement, encara que l'altre "fre", la difusió, també creix però amb menor intensitat. Experimentalment s'ha evidenciat en gasos que  $\eta$  creix amb  $T$ .

## 5. Velocitat de reacció química: teoria de col·lisions

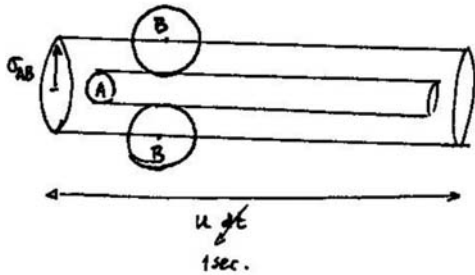
Hipòtesi: La reacció entre molècules succeeix com a resultat de xocs. No tots els xocs són reactius. Sols ho són aquells que superen certa energia lliandar.

Imaginem una mescla de dos gasos A i B de concentracions  $n_A$  i  $n_B$  (molècules per unitat de volum). Anomenem  $dn_A$  a la fracció de molècules A amb components de velocitat  $(v_x, v_y, v_z)$ . D'acord amb el que vam estudiar a la lliçó anterior,

$$dn_A = n_A \left( \frac{m_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m_A v^2 / 2kT} dv_x dv_y dv_z \quad (5.1)$$

$$dn_B = n_B \left( \frac{m_B}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m_B v'^2 / 2kT} dv'_x dv'_y dv'_z$$

Calculem el nombre de xocs per unitat de temps que experimenta una molècula A que es mou a una velocitat  $v$  amb molècules de B que es mouen a una velocitat  $v'$ . Formalment podem considerar estàtiques les molècules de B que van a una velocitat  $v'$  si simultàniament diem que la molècula A es mou a una velocitat relativa  $u = v - v'$ . Calculem, doncs, el nombre de xocs que experimenta la molècula A que es mou a la velocitat  $u$  amb les molècules estàtiques de B, la concentració de les quals és  $dn_B$ .



La molècula A xocarà contra totes les B que presenten el seu cdm dins d'un cilindre de radi  $\sigma_{AB} = r_A + r_B$  i alçada  $u dt$ . El volum del cilindre generat en la unitat de temps serà  $dV = \pi \sigma_{AB}^2 u$ . El nombre de xocs d'una molècula A serà:  $dn_B dV = \pi \sigma_{AB}^2 u dn_B$ . Si hi ha  $dn_A$  molècules A per unitat de volum amb velocitat  $v$ , les col·lisions totals seran:

$$dZ_{AB} = \pi \sigma_{AB}^2 u dn_A dn_B \quad (5.2)$$

Fixem-nos que el producte  $dn_A dn_B$  representa el nombre de parelles  $dN$  movent-se a la velocitat relativa  $u$ . Des de (2.3):

$$dN = 4 \pi n_A n_B \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\mu u^2 / 2kT} u^2 du \quad (5.3)$$

Des de (5.2) i (5.3),

$$dZ_{AB} = 4 \pi^2 n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\mu u^2 / 2kT} u^3 du \quad (5.4)$$

De tots els xocs, sols aquells iguals o més violents que " $u_0$ " són reactius. La suma de totes aquestes col·lisions serà igual a la velocitat de reacció:

$$Z_{AB}^{reactius} = \frac{\text{molècules que reaccionen}}{\text{unitat de volum i temps}} = \text{velocitat de reacció} = \frac{dc}{dt} \quad (5.5)$$

Aleshores,

$$\frac{dc}{dt} = 4 \pi^2 n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{u_0}^{\infty} u^3 e^{-\mu u^2 / 2kT} du \quad (5.6)$$

Per integració obtenim<sup>2</sup>

$$\frac{dc}{dt} = 4 \pi^2 n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{\mu u_0^2}{kT} \right) \frac{1}{2 \left( \frac{\mu}{2kT} \right)^2} e^{-\mu u_0^2 / 2kT} \quad (5.7)$$

Si anomenem  $\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \mu u_0^2$ , obtenim finalment,

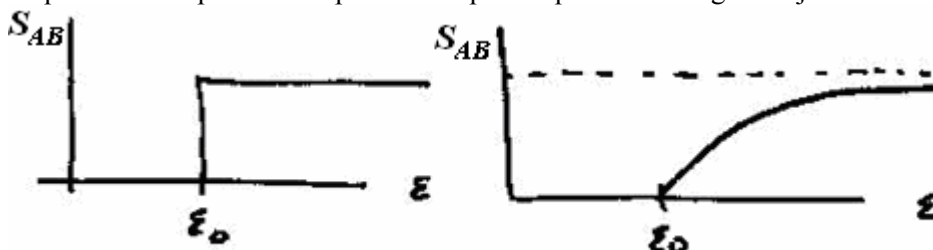
$$\frac{dc}{dt} = n_A n_B \sigma_{AB}^2 \underbrace{\left( \frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} \left( 1 + \frac{\varepsilon_0}{kT} \right)}_{\text{constant de velocitat}} \underbrace{e^{-\varepsilon_0/kT}}_{\text{exponencial d'energia activació}} \quad (5.8)$$

que caldrà comparar amb la definició de velocitat de reacció  $\frac{dc}{dt} = k n_A n_B$ .

Aquesta demostració porta implícita la següent definició de secció eficaç  $s_{AB}$ :

$$s_{AB} = \begin{cases} = 0 & \text{si } \varepsilon < \varepsilon_0 \\ = \pi(r_A + r_B)^2 & \text{si } \varepsilon > \varepsilon_0 \end{cases}$$

la qual es correspon amb el perfil de la part esquerra de la figura adjunta.



Una alternativa no tan dràstica, com ara la dibuixada en la part dreta de l'esmentada figura, es correspondria amb una secció eficaç  $s_{AB}$  definida segons:

$$s_{AB} = \begin{cases} = 0 & \text{si } \varepsilon < \varepsilon_0 \\ = \underbrace{\pi(r_A + r_B)^2}_{s_{AB}^0} \left( 1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \right) & \text{si } \varepsilon > \varepsilon_0 \end{cases}$$

Aquest model es pot veure resolt en llibre *Química física* de Barrow (p.484). La

integració, tenint en compte que  $(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon})$  no pot quedar fora de la integral, condueix a:

$$\frac{dc}{dt} = n_A n_B s_{AB}^0 \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-\varepsilon_0/kT} \quad (5.9)$$

<sup>2</sup> Anomenem  $I_n = \int_a^b x^n e^{-\beta^2 x^2} dx$  i integrem per parts:  $I_n = -\frac{1}{2\beta^2} \left[ x^{n-1} e^{-\beta^2 x^2} - (n-1)I_{n-2} \right]_a^b$

en particular  $I_3 = -\frac{1}{2\beta^2} \left[ x^2 e^{-\beta^2 x^2} - 2I_1 \right]_a^b$  amb  $I_1 = \int_a^b x e^{-\beta^2 x^2} dx = -\frac{1}{2\beta^2} \left[ e^{-\beta^2 x^2} \right]_a^b$

si  $a = x_0$  i  $b = \infty$ , aleshores, substituint,  $I_3 = (1 + \beta^2 x_0^2) \frac{e^{-\beta^2 x_0^2}}{2\beta^4}$ .



Altres millores que caldria afegir són l'existència de forces intermoleculares que suposa un augment de la secció eficaç, l'orientació relativa de les molècules (factor estèric), etc. (és recomanable la lectura de Normand i Blinder, J. Chem. Educat. 51 (1974) 790-91).

En resum, podem dir que la teoria de col·lisions és un model qualitatiu de gran vàlua per a entendre els processos cinètics, encara que la dificultat d'incorporar tots els efectes implicats (orientacions efectives, forces intermoleculares,...) fa que, excepte en casos molt senzills en fase gas a baixa pressió, no puguem assolir-se resultats quantitius.

## APÈNDIX

### 6. Recorregut lliure mitja

El nombre de col·lisions  $Z_{AB}$  per unitat de volum i temps entre molècules A i molècules B en una mescla de dos gasos és, d'acord amb (5.6),

$$\begin{aligned} Z_{AB} &= 4 \pi^2 n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty u^3 e^{-\mu u^2/2kT} du \\ &= 2\sqrt{2} n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left( \frac{\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (6.1)$$

on  $n_A n_B$  és el nombre de parelles A-B per unitat de volum.

Per calcular el nombre de xocs que efectua una molècula A caldrà dividir per  $n_A$ :

$$Z_A = 2\sqrt{2} n_B \sigma_{AB}^2 \left( \frac{\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} = \pi \sigma_{AB}^2 n_B \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} = \pi \sigma_{AB}^2 n_B \bar{u} \quad (6.2)$$

Si considerem un únic gas (A=B), aleshores,  $\sigma_{AB} = \sigma$ ,  $n_B = n$ ,  $\mu = m/2$ , i.e.,

$$Z_A = \pi \sigma^2 n \bar{u}. \quad (6.3)$$

En la unitat de temps, aquesta molècula fa un recorregut, en mitjana, igual a la seua velocitat mitjana  $\bar{v}$  (recordem que  $\bar{u} = \sqrt{2} \bar{v}$ ). Aleshores, el **recorregut lliure mitjà** serà:

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{Z_A} = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi \sigma^2}. \quad (6.4)$$

Nota: Podem aplegar a aquest mateix resultat des de (6.1) calculant primer  $Z_{AA}$ : Si es tracta d'un únic gas, el nombre de parelles és  $\frac{1}{2} n^2$ , de manera que el nombre de xocs per unitat de volum i temps resulta:

$$Z_{AA} = \sqrt{2} n^2 \sigma^2 \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{1/2},$$

on hem tingut en compte que  $\mu = m/2$ . Com cada col·lisió implica dues molècules, el nombre de molècules que xoquen per unitat de volum i temps serà el doble de  $Z_{AA}$ . Si dividim aquest nombre pel nombre  $n$  de molècules per unitat de volum, obtenim els xocs que efectua cada molècula en la unitat de temps:

$$Z_A = 2\sqrt{2} n \sigma^2 \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{1/2} = \pi \sigma^2 n \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} = \pi \sigma^2 n \bar{u}.$$

## 7. Probabilitat d'un recorregut molecular

Anomenem  $N_r$  al nombre de molècules que des de la darrera col·lisió efectuada han fet un recorregut lliure  $r$  (és a dir a les molècules que almenys s'han desplaçat  $r$  sense tornar a xocar). La fracció d'aquestes  $dN_r/N$  que, en un espai addicional  $dr$ , efectuaran una col·lisió serà major a major espai addicional. Escrivim:

$$-\frac{dN_r}{N_r} = k dr. \quad (7.1)$$

Si integrem entre  $r_1$  i  $r_2$  obtenim:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-k(r_2-r_1)}. \quad (7.2)$$

Si fem que  $r_1$  sia zero, aleshores  $N_1$  representa el nombre de partícules que almenys han fet un recorregut  $r = 0$ . És a dir, totes les molècules  $N$ . Escrivim per tant,

$$N_r = N e^{-kr}. \quad (7.3)$$

El recorregut lliure mitjà serà:

$$\lambda = \frac{\int_0^{\infty} r dN_r}{\int_0^{\infty} dN_r} = \frac{\int_0^{\infty} r N (-k) e^{-kr} dr}{N} = \frac{1}{k} \quad (7.4)$$

Amb la qual cosa,

$$\boxed{N_r = N e^{-r/\lambda}}. \quad (7.5)$$