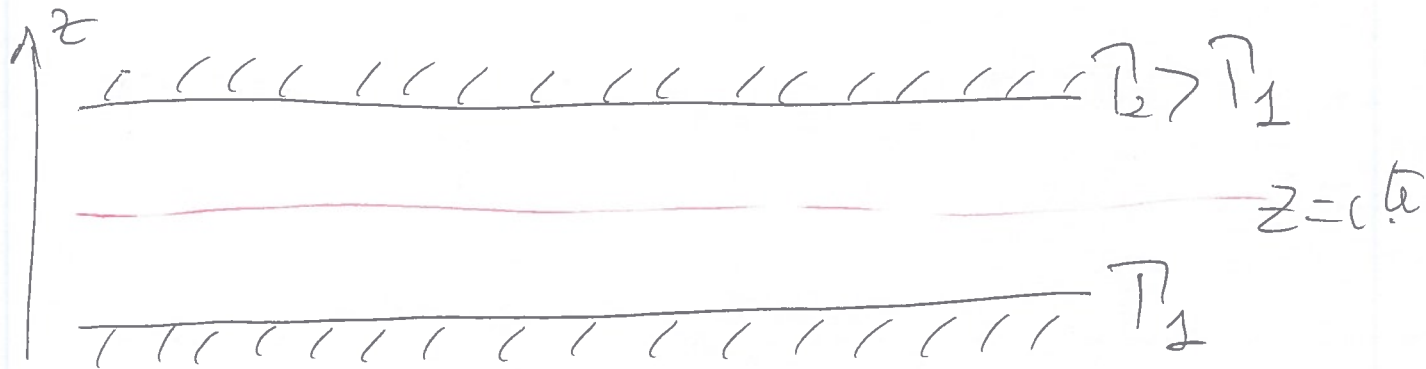


Condutividade térmica



Queremos calcular o fluxo de calor segundo a direção z (quantidade de energia que atravessa a unidade de área por unidade de tempo) devido a um gradiente de temperatura $\partial T / \partial z$, e mostrar que

$$Q_z = -K \frac{\partial T}{\partial z}$$

com K a chamada condutividade térmica. Com $\bar{\epsilon}$ a energia média transportada por uma molécula do gás, a energia média transportada pelas moléculas que atravessam o plano $z = ct$, por unidade de área e unidade de tempo, de baixo para cima é:

$$\frac{1}{6} n \bar{v} \bar{\epsilon} (z - l)$$

é a energia média que, por unidade de área e unidade de tempo, atravessa o mesmo plano de uma para baixo é:

$$\frac{1}{6} m \bar{v} \bar{\epsilon}(z+l)$$

donde

$$Q_z = \frac{1}{6} m \bar{v} [\bar{\epsilon}(z-l) - \bar{\epsilon}(z+l)] \approx \frac{1}{6} m \bar{v} (-2l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z}) = -\frac{1}{3} m \bar{v} l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z}$$

Como $\bar{\epsilon}$ depende de z através da temperatura T :

$$\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z} = \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} = c \frac{\partial T}{\partial z}$$

com $c \equiv \partial \bar{\epsilon} / \partial T$ o calor específico por molécula.

Então,

$$Q_z = -\frac{1}{3} m \bar{v} c l \frac{\partial T}{\partial z} \equiv -K \frac{\partial T}{\partial z}$$

com a condutividade térmica

$$K = \frac{1}{3} m \bar{v} c l$$

Tem-se ainda

$$R = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{c}{v_0} \bar{v}$$

que é também independente da densidade e da pressão do gás, como a viscosidade. Para um gás monoatômico, $\bar{E} = (3/2)k_B T$ e $C = (3/2)k_B$ e, como $\bar{v} \propto T^{1/2}$, tem-se para um modelo de esferas rígidas $R \propto T^{1/2}$. A discussão sobre a dependência de R na densidade e na temperatura é em tudo igual à da dependência de η nas mesmas quantidades.

Um valor típico para o Ar a 273°K é $R = 1.65 \times 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$.

Dividindo as expressões obtidas para R e η , tem-se

$$\frac{R}{\eta} = \frac{c}{m} = \frac{h}{\mu}$$

que é a razão entre as quantidades molares. Os valores aqui calculados conduzem a $(R/\eta)/(c/m) = 1$, enquanto que experimentalmente esta razão está entre 1.3 e 2.5.

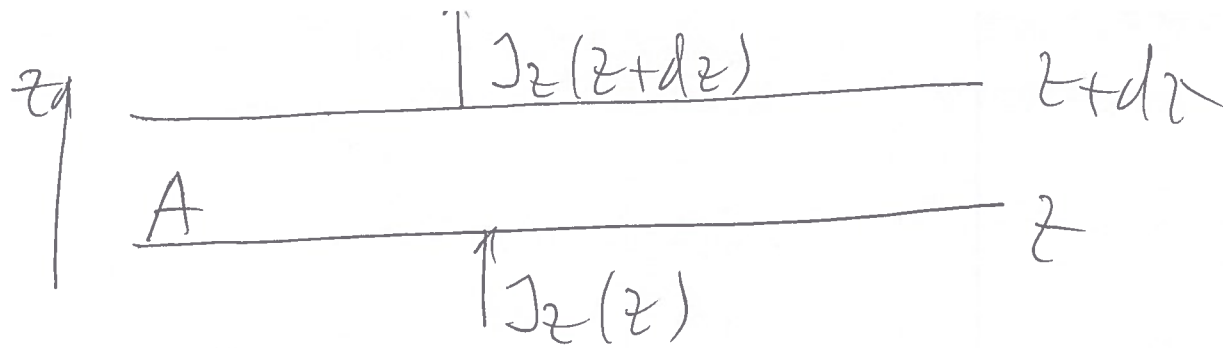
Tendo em conta a simplicidade dos cálculos efectuados e as aproximações feitas, a comparação é muito boa. Parte da discrepância resulta de não termos considerado que há, na realidade, uma distribuição de velocidades das moléculas. De facto, as moléculas mais rápidas atravessam mais frequentemente um dado plano e também transportam mais energia cinética, o que contribui para um certo aumento da condutividade térmica, mas não influencia a viscosidade, pois tais moléculas não transportam mais momento direccionado segundo x . O resultado final é, assim, um excedente incres-
mento na razão k/η .

Auto-difusão

Considere-se um gás de moléculas idênticas, mas onde algumas são marcadas (e.g., com núcleos radioativos). Seja n_1 a densidade destas moléculas, que pode variar segundo z , i.e. $n_1 = n_1(z)$, embora a densidade total das moléculas permaneça uniforme (para garantir que não há deslocação do gás como um todo). O objetivo é calcular o chamado coeficiente de auto-difusão D , que relaciona o fluxo de partículas marcadas J_z com o seu gradiente de densidade $\partial n_1 / \partial z$:

$$J_z = -D \frac{\partial n_1}{\partial z}$$

Antes de passar aos cálculos de D , é interessante obtermos a chamada equação de difusão obedecida por $n_1(z, t)$. Para tal, considere-se uma fatia dz de gás com uma secção A



Como o número total de moléculas marcadas se conserva, a variação no número dentro da fatia dz (com volume $A dz$) por unidade de tempo, a qual é dada explicitamente por $\partial(m_1 A dz)/\partial t$, tem de ser igual ao número de moléculas que entra por unidade de tempo, $A J_z(z)$, menos as que saem por unidade de tempo, $A J_z(z+dz)$:

$$\frac{\partial}{\partial t} (m_1 A dz) = A J_z(z) - A J_z(z+dz) = A J_z(z) - A \left[J_z(z) + \frac{\partial J_z}{\partial z} dz \right] = - \frac{\partial J_z}{\partial z} A dz$$

ou

$$\frac{\partial m_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 m_1}{\partial z^2}$$

Quanto ao fluxo J_z que atravessa uma dada superfície $z = \text{cte}$:

$$J_z = \frac{1}{6} \bar{v} [m_1(z-l) - m_1(z+l)] \approx -\frac{1}{3} \bar{v} l \frac{\partial m_1}{\partial z}$$

onde

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} l$$

Relembrando

$$l \approx \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma_0} = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma_0} \frac{k_B T}{P}$$

e

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m}}$$

lem-se

$$D = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{P \sigma_0} \sqrt{\frac{(k_B T)^3}{m}}$$

vindo, para um modelo de esferas rígidas, as dependências:

$$D \propto \frac{1}{m} \propto \frac{1}{\rho}, \quad \text{e} \quad D \propto T^{3/2}$$

A temperatura ambiente e à pressão atmosférica, tem-se para o N_2 $\bar{v} \approx 500 \text{ m/s}$ e $l \approx 3 \times 10^{-7} \text{ m}$, donde $D \approx \bar{v} l / 3 \approx 5 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}$. Como comparação, para N_2 a 273°K e 1 atm , mede-se $D \approx 1.85 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}$.

Para a razão D/η obtém-se

$$\frac{D}{\eta} = \frac{1}{\text{mm}} = \frac{1}{\text{c}}$$

com ρ a densidade molar do gás. Em vez da unidade, experimentalmente verifica-se que $D\rho/\eta$ está entre 1.3 e 1.5, o que, mais uma vez, é muito bom!

Condutividade elétrica

Considere-se um sistema com partículas carregadas que se podem mover livremente. Se aplicarmos um campo elétrico $\vec{E} = E \hat{z}$, é de esperar que resulte uma situação de não equilíbrio com uma densidade de corrente elétrica j_z proporcional ao campo elétrico aplicado:

$$j_z = \sigma_{el} E$$

com σ_{el} a chamada condutividade elétrica.

Num gás diluído de partículas com massa m e carga e (um plasma!) as partículas colidem umas com as outras e são defletidas para fora da direção z (que é a da condução da corrente), sendo esta a origem da resistividade. Indo à definição de corrente elétrica

$$j_z = ne \bar{v}_z,$$

vamos estudar a equação do movimento para a partícula carregada.

Entre duas colisões:

$$m \frac{dv_z}{dt} = eE$$

donde, integrando,

$$v_z(t) = \frac{eE}{m} t + v_z(0)$$

Tirando valores médios,

$$\bar{v}_z = \frac{eE}{m} \bar{t} + \bar{v}_z(0)$$

e, com $\bar{t} = \tau$, o tempo médio entre colisões, e $\bar{v}_z(0) = 0$, pois após cada colisão a partícula retorna, em média, ao equilíbrio térmico, obtém-se

$$\bar{v}_z = \frac{eE}{m} \tau$$

Finalmente,

$$j_z = \frac{m e^2}{m} \tau E, \text{ donde } \sigma_{el} = \frac{m e^2}{m} \tau$$

Se a condutividade for devida a uma pequena fracção de íons de massa m num gás de densidade n_1 , cujas partículas têm massa $m_1 \gg m$, o que complica para a velocidade relativa média $\bar{V} \approx \bar{v}$, com \bar{v} a velocidade média dos íons, tem-se

$$\chi^{-1} \approx n_1 \bar{v} \sigma_{ion} = n_1 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \sigma_{ion}$$

com σ_{ion} a seção eficaz de colisão íon - molécula, donde

$$\sigma_{el} \approx \sqrt{\frac{\pi}{8}} \frac{m e^2}{m_1 \sigma_{ion} \sqrt{m k_B T}}$$

Numa derivação alternativa, em vez de escrevermos a equação do momento entre colisões (onde se contabiliza o efeito do campo eléctrico), vamos escrever a equação do momento para uma partícula carregada tendo em conta o efeito simul- tâneo do campo e dos colisões.

Assim,

$$m \frac{d\bar{v}_z}{dt} = \mathcal{L}E - Z^{-1}m\bar{v}_z$$

com $Z^{-1}m\bar{v}_z$ a taxa à qual a partícula perde momento direccionado (segundo a direcção de condução da corrente).

Numa situação estacionária, tem-se $d\bar{v}_z/dt = 0$ e

$$\mathcal{L}E = Z^{-1}m\bar{v}_z$$

donde

$$\bar{v}_z = \frac{\mathcal{L}E}{m} Z$$

que é o resultado obtido anteriormente.