

## Acerca del concepto de recorrido libre medio de la molécula

M.A.H. García Díaz y R. Reyes Velázquez. Dpto. de Física I.S.P.E.T.P.

J.L. Gondar. Dpto. de Física Teórica, Universidad de La Habana

### RESUMEN

---

De ordinario no parece haber diferencia entre la definición física y la analítica del recorrido libre medio de la molécula, porque, por lo general, el estudio de este concepto se lleva a cabo cuando el gas ideal se encuentra distribuido uniformemente en el interior del recipiente que lo contiene; en cuyo caso existe una total correspondencia entre ambas definiciones. Por otra parte, en los gases de densidad molecular variable, en especial en la columna gaseosa, el empleo de los procedimientos tradicionales, caracterizados por su escasa generalidad, resultan incapaces, en este sentido, de revelar alguna discrepancia. En cambio, si se toma por premisa el solapamiento molecular, como se hace en este trabajo, se logra el tratamiento estadístico del comportamiento de un haz molecular representativo en la columna gaseosa; con lo cual se determina, primero, las condiciones de aplicabilidad de las distintas ecuaciones involucradas en su descripción, y después, se pone en claro la insuficiencia de la definición física del recorrido libre medio de la molécula con respecto a su definición analítica, de modo que la generalización de dicho concepto surge de forma natural y necesaria.

Ordinarily there is not difference between the physical and the analytical molecule mean free path definitions, because, usually, the study of this concept is realized when an ideal gas is uniformly distributed in the container. On the other hand, for an ideal gas in a gravitational field it is not possible to obtain some discrepancy between the mentioned definitions, because of the inconsistency inherent to traditional procedures. Hence, in this paper, we study the overlapping of the molecules in a gravitational field. Such an investigation is important, because it contributes to clarify the insufficiency of the physical molecule mean free path definition with respect to the analytical one.

## INTRODUCCIÓN

En realidad existen dos razones para que el conocimiento del recorrido libre medio de la molécula (r.l.m.) en un gas de densidad molecular variable sea limitado o insatisfactorio. De un lado, la imposibilidad de abordar teóricamente el problema cuando el estado en que se encuentra el gas no permite obtener una expresión analítica de la densidad como función de punto; lo cual obliga, en lo adelante, a ocuparse únicamente del célebre caso de la atmósfera isotérmica ideal /1/ - también conocida como columna gaseosa- y, del otro, la escasa generalidad de los procedimientos que, de ordinario, se emplean para deducir la ecuación del r.l.m., incapaces de lograr un tratamiento teórico consistente. Como consecuencia de esto último del r.l.m., a distintas alturas, se lleva a cabo dando por sentado, sin ulterior examen, la validez de los procedimientos tradicionales que conducen, en última instancia, a una expresión analítica análoga a la ecuación del r.l.m. del gas ideal de densidad molecular uniforme /2/; la cual resulta, por supuesto, independiente de la dirección que se considere. Sin embargo, en la columna gaseosa, la distribución espacial de la sustancia no es otra que la distribución gravitacional /3/, donde la densidad molecular viene dada por la Ley de Boltzmann /4/, de modo que el r.l.m. depende de la dirección del movimiento de las moléculas. En libros especializados /5/ hay plena conciencia de que es necesario especificar la dirección al hablar del r.l.m. en un gas de densidad variable, lo cual es obvio dada la distribución anisótropa del gas en el espacio; pero las limitaciones de los citados procedimientos hace imposible la elaboración de un proceso deductivo riguroso. Esto plantea la tarea de sustituirlo por algún otro que pueda reflejar, con mayor aproximación, la esencia física del fenómeno y que, a su vez, conduzca a relaciones cuantitativas mucho más precisas; de las cuales, en determinadas condiciones, como caso particular, se obtenga la conocida ecuación del r.l.m. /6/.

En este sentido es oportuno recordar como la consideración del solapamiento molecular en los casos del gas ideal homogéneo /7/ y heterogéneo

8/, devino un tratamiento estadístico consistente que permitió deducir, de forma explícita, la función de distribución de los recorridos libres /9/; de modo que a partir de ella, independientemente, se deducen la ecuación de Clausius /10/ y la ecuación del r.l.m., cosa esta que los restantes procedimientos son incapaces de lograr. Es natural, pues, que nuevamente en esta ocasión se vuelva a hacer uso del procedimiento que se fundamenta en el sobrecubrimiento de unas moléculas por otras; si bien, ahora, al tratar el cambio de la densidad con la altura, indirectamente, es menester tener en cuenta la acción del campo gravitacional uniforme. La variabilidad de la densidad, en la dirección ortogonal a la base de la columna gaseosa, desempeña un destacado papel cuando se analiza el r.l.m.; cuya vinculación con el fenómeno denominado *escape de las moléculas de la atmósfera* /11, 12/ basta como constancia de la importancia de su estudio. No obstante, en este trabajo, esta se acrecienta por el grado de generalidad inusitado que adquiere el concepto de r.l.m.; lo cual resulta no sólo de interés para la física, sino, también, para la pedagogía /13/. Más, para llevar a vías de hecho esta investigación, es aconsejable, como primera aproximación, prescindir del movimiento desordenado de las moléculas; las cuales, dicho sea de paso, se conciben con arreglo al modelo de bolas elásticas y rígidas.

## DESARROLLO

---

Puesto que en un gas de densidad variable es necesario, al hablar del r.l.m., distinguir la dirección del movimiento de las moléculas, en este trabajo, se restringe el estudio del r.l.m. en la columna gaseosa a la dirección del eje X (Ver figura). Para ello, considérese un gas ideal homogéneo en equilibrio termodinámico, situado en un campo gravitacional uniforme de intensidad  $g$ ; tomándose como origen de la coordenada  $x$  la superficie horizontal, de área  $S$ , que constituye su base. La distribución del número de moléculas con arreglo a la altura, según la Ley de Boltzmann, es

$$n(x) = n_0 \cdot \exp(-m g x / KT) \quad (1)$$

donde  $n(x)$  y  $n_0$  son las respectivas densidades moleculares a la altura  $x$  y en la base de la columna gaseosa,  $m$  es la masa de cada molécula,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta del gas. Sea  $\sigma$  la sección eficaz de choque de las moléculas para cada partícula de un pequeño haz que se aparta, ortogonalmente, de la base, moviéndose en la dirección del eje X; donde, a diferencia de los fenómenos de dispersión propios de la física moderna /14/,  $\sigma$  se supone constante. La determinación de la probabilidad de choque, en el subintervalo  $(x, x + dx)$ , de cualquiera de las moléculas del haz, puede lograrse considerando el solapamiento molecular y suponiendo a las restantes moléculas de la columna gaseosa en reposo. Para esto se subdivide el volumen  $Sx$  en  $k$  capas de espesor  $\Delta x$ , suficientemente pequeño, a fin de desprestigiar en cada capa, el sobrecubrimiento

entre sus moléculas, así como la variación de la densidad con la altura en cada una de ellas. Luego, en la primera capa cualquier partícula del haz puede colisionar con algunas de sus  $\Delta N$  moléculas, donde  $\Delta N = S n_0 \cdot \Delta x$  (2). Como estas moléculas recubren un área  $\sigma \cdot \Delta N$  a partir de la segunda capa, resulta que cada partícula puede chocar con alguna de las

$$\Delta N_1 = S_1 n(\Delta x) \cdot \Delta x \quad (3)$$

moléculas no solapadas del intervalo  $(x, 2x)$ , donde

$$S_1 = S - \sigma \cdot \Delta N \quad (4)$$

y según (1)

$$n(\Delta x) = n_0 \exp(-\alpha \Delta x)$$

siendo

$$\alpha \equiv mg/KT \quad (5)$$

Sustituyendo en (3), y teniendo en cuenta (4) y (2), resulta

$$\Delta N_1 = \Delta N \cdot (1 - \sigma n_0 \Delta x) \cdot \exp(-\alpha \Delta x) \quad (6)$$

De manera similar las  $\Delta N_1$  moléculas no solapadas de la segunda capa recubren un área  $\sigma \cdot \Delta N_1$  a partir de la tercera capa, por lo que cada partícula puede chocar con cualquiera de las

$$\Delta N_2 = S_2 n(2\Delta x) \cdot \Delta x \quad (7)$$

moléculas no solapadas del intervalo  $(2 \cdot \Delta x, 3 \cdot \Delta x)$ , donde

$$S_2 = S_1 - \sigma \cdot \Delta N_1$$

Ahora sustituyendo en (7) y teniendo en cuenta (1), (4) y (2) queda

$$\Delta N_2 = \Delta N \cdot (1 - \Delta'x) [1 - \sigma n(\Delta x) \cdot \Delta x] \cdot \exp\{-2\alpha \Delta x\}$$

siendo

$$\Delta'x \equiv \sigma n_0 \cdot \Delta x$$

Continuando, reiteradamente, este proceso, el número de moléculas no solapadas de la capa  $k'$  es

$$\Delta N_{k'} = \Delta N \cdot \exp(-\alpha k' \Delta x) \cdot (1 - \Delta'x) \prod_1^{k'-1} [1 - \Delta'x \cdot \exp(-\alpha j \Delta x)]$$

$$j = 1, 2, 3, \dots, k'-1;$$

$$\text{ya que } k' \cdot \Delta x = x, \Delta N_{k'} \equiv \Delta N_x$$

siendo  $\Delta N_x$  el número de moléculas no solapadas del intervalo  $(x, x + \Delta x)$ . Por consiguiente,

$$\Delta N_x = \Delta N [\exp(-\alpha x)] (1 - \Delta'x) \prod_1^{k'-1} [1 - \Delta'x \cdot \exp(-\alpha j \Delta x)]$$

Como  $\Delta x$  es pequeño, mediante un desarrollo de Mc Laurin de la función exponencial, el término general de la productoria puede ser reemplazado por los dos primeros términos de la serie correspondiente, de modo que

$$\Delta N_x = \Delta N \cdot [\exp(-\alpha x)] \cdot \prod_{k=1}^{k'-1} [1 - \Delta'x] + \alpha j \Delta'x \cdot \Delta x$$

Desarrollando la productoria y despreciando los términos de orden superior se tiene

$$\Delta N_x = \Delta N \cdot [\exp(-\alpha x)] \cdot \xi^{k'} \cdot \{1 + [\alpha k' (k'-1) \Delta'x \cdot \Delta x / 2\xi]\} \quad (8)$$

siendo  $\xi \equiv 1 - \Delta'x$ . Ya que  $\xi^{-1} \approx 1 + \Delta'x$  y  $dN_x = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \Delta N_x$

operando en (8) se tiene

$$dN_x = (1 + \frac{1}{2} \sigma n_0 \alpha x^2) \cdot \exp(-\beta n_0 x) \cdot dN \quad (9)$$

siendo

$$\beta \equiv \left[ \frac{\alpha}{n_0} + \sigma \right]$$

El número total de moléculas no solapadas,  $N_T$ , viene dado por

$$N_T = \int_0^{\infty} \left[ \frac{dN_x}{dx} \right] \cdot dx$$

sustituyendo según (9), se sigue que

$$N_T = \frac{S}{\beta} \left[ 1 + \frac{\sigma \cdot \alpha}{n_0 \beta^2} \right] \quad (10)$$

La probabilidad de choque,  $d\phi$ , en el subintervalo  $(x, x+dx)$ , por definición, es  $d\phi = dN_x / N_T$ , y sustituyendo según (9) y (10), se tiene

$$d\phi = n_0 \cdot \beta \left( 1 + \frac{1}{2} \sigma n_0 \alpha x^2 \right) \cdot \exp(-n_0 \beta x) dx / \left[ 1 + \frac{\sigma \alpha}{n_0 \beta^2} \right] \quad (11)$$

Ahora, considerando la definición analítica del r.l.m.

$$\bar{\lambda} = \int_0^1 x d\phi$$

de (11) queda

$$\bar{\lambda} = \left[ 1 + \frac{2 \sigma \alpha}{n_0 \beta^2 + \sigma \alpha} \right] / n_0 \beta \quad (12)$$

La ecuación anterior se reduce a formas muy simples cuando se comparan los términos  $\alpha$  y  $\sigma \cdot n_0$ , o, equivalentemente,  $mg/\sigma$  y  $n_0 kT$ . Así, si /3/

$$mg/\sigma \ll n_0 kT, \text{ se tiene } \bar{\lambda} = 1/\sigma n_0 \quad (13)$$

$$\text{Y si } mg/\sigma \gg n_0 kT, \text{ entonces } \bar{\lambda} = kT/mg \quad (14)$$

## DISCUSIÓN

Como era de esperar, cuando  $g = 0$ , la ecuación (11) se reduce a

$$d\phi = -d[\exp(-\sigma n_0 x)]$$

que da la probabilidad de choque de cada partícula del haz con las moléculas situadas en el subintervalo  $(x, x + dx)$  del gas ideal de densidad molecular uniforme /7/. En cuanto a (12), expresión general de la ecuación del r.l.m. de las partículas que ascienden a través de la columna gaseosa, ortogonalmente a su base, de ella se derivan, como importantes casos particulares, las ecuaciones (13) y (14), cuando se compara la presión estática con el factor  $mg/\sigma$ ; el cual equivale a una presión debida a la fuerza gravitacional. La primera es la ecuación del r.l.m. del gas ideal uniforme, mientras (14) es válida cuando, a partir de la base, la columna está excesivamente enrarecida, de modo que la colisión intermolecular es despreciable. La magnitud  $kT/mg$  suele llamarse *longitud característica de la distribución de las moléculas en el campo gravitatorio* /15/, y puede demostrarse, utilizando (1) y la expresión analítica de la posición del centro de masa de un sistema de partículas, como la misma coincide con la coordenada  $\bar{x}$  del centro de masa de la columna gaseosa. El hecho de que  $\bar{\lambda} = \bar{x}$ , e independiente de  $n_0$  y  $\sigma$ , se corresponde con el comportamiento del r.l.m. en los gases ultraenrarecidos /11/ de densidad molecular uniforme; donde  $\bar{\lambda}$  viene dada por las dimensiones geométricas del recipiente. Luego, la acción del campo gravitacional uniforme en la atmósfera isotérmica ultraenrarecida es equivalente, en promedio, a la presencia de una pared superior virtual colocada, precisamente, en su centro de masa; de manera que, en este caso, las moléculas del haz considerado se apartan de su trayectoria, fundamentalmente, por la acción retardatriz del campo gravitacional.

Así, de forma natural, surge la generalización del concepto de r.l.m., de modo que, además, de incluir el fenómeno de la colisión intermolecular, contempla la acción del campo gravitacional. Esto último se esclarece más si, en (11), se hace  $\sigma = 0$  (evidentemente,  $n_0 = 0$ ), pues resulta

$$d\phi = -d[\exp(-mgx/KT)]$$

lo cual, si se tiene en cuenta que, a su vez,  $d\phi = -dI_x/I_0$  conduce a  $I_x = I_0 \exp(-mgx/kT)$  (15), donde  $I_0$  es la intensidad del haz en  $x = 0$  y  $I_x$  su intensidad en la posición  $x$ . Por consiguiente,  $d\phi$  en la ecuación (11) es una medida tanto de la posible colisión intermolecular como del posible cambio de dirección, debido a la fuerza de gravedad, de las partículas del haz que asciende; por lo que, en adelante, es mucho más apropiado interpretar a  $d\phi$  como la probabilidad de que una partícula interrumpa su recorrido

libre en el subintervalo  $(x, x + dx)$ , a continuar asignándole la significación inicial; pues esta no expresa toda la verdadera esencia del fenómeno. Ahora bien, la nueva interpretación de la función de distribución de los recorridos libres /9/ conlleva, indefectiblemente, a una revisión del concepto de r.l.m. Históricamente la definición física de r.l.m. /16,2/ surge en el marco de la Teoría Cinética de los Gases, motivada por determinados fenómenos, /17/, en estrecha relación con la colisión intermolecular; en tanto su definición analítica, por su propia índole, es ajena a cualquier fenómeno físico específico. Esta circunstancia explica, por una parte, el sorprendente resultado de la existencia del r.l.m. aun en el caso en que  $\sigma = 0$  y, por la otra, plantea la necesidad de una redefinición física menos particular del r.l.m.; de manera que haya una correspondencia total con la definición analítica. En este sentido se propone la siguiente definición: *El recorrido libre medio de la molécula de un gas ideal, en determinada dirección, es la distancia promedio que recorren sus moléculas sin que se modifique la dirección de su movimiento, debido a sus colisiones y/o por la acción del campo gravitacional.* Adviértase que la definición precedente no obedece a una razón deliberada, en aras de una generalidad ficticia, sino que ha tenido una gestación natural, producto de la interpretación física necesaria que, el análisis del r.l.m. en la columna gaseosa, demanda.

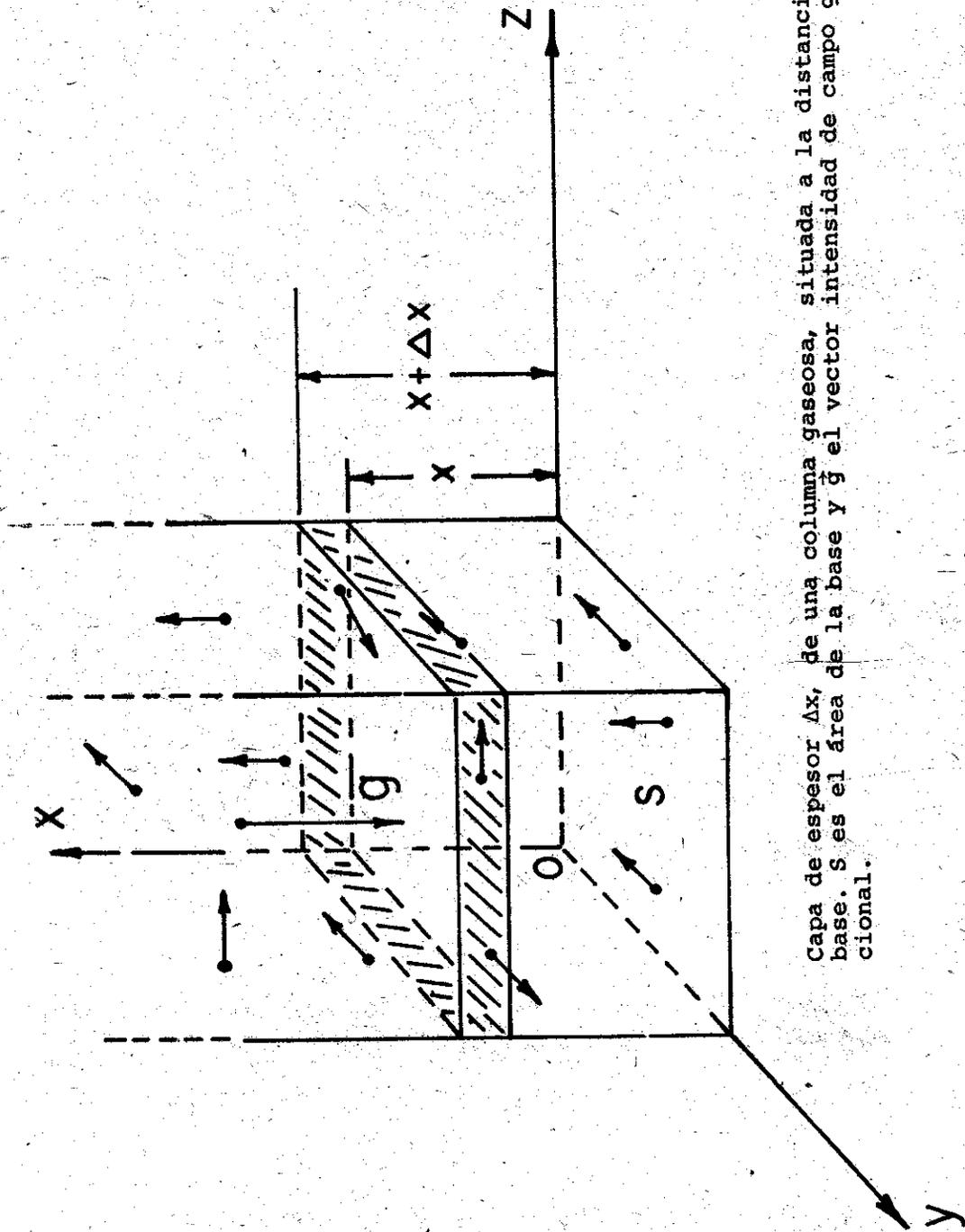
El análisis -que se omite por su similitud con el del gas uniforme /7/- del r.l.m. en cualquier dirección paralela a la base de la columna demuestra cómo el mismo viene dado por la ecuación  $\bar{\lambda} = 1/\sigma.n(x)$ ; pero, en cualquier otra dirección distinta de las tratadas, la complejidad del problema lo torna realmente irresoluble. En particular, el estudio del r.l.m. verticalmente hacia abajo, mediante este procedimiento, resulta sumamente difícil a causa de la presencia de la base; por lo que, para terminar, no ha sido objeto de investigación por parte de los autores.

## CONCLUSIONES

---

Los resultados más significativos del presente trabajo son:

1. La generalización de la función de distribución de los recorridos libres que conduce a la generalización del concepto de recorrido libre medio de la molécula del gas ideal.
2. La demostración de que el recorrido libre medio de la molécula en la columna gaseosa ultraenrarecida presenta un comportamiento análogo al caso del gas uniforme ultraenrarecido.



Capa de espesor  $\Delta x$ , de una columna gaseosa, situada a la distancia  $x$  de la base.  $S$  es el área de la base y  $\vec{g}$  el vector intensidad de campo gravitacional.

## BIBLIOGRAFÍA

---

1. Saveliev, I.V.  
Curso de Física General. Vol. 1. (Mir, Moscú) p.340, p.440, ed.1984.
2. Loob, L.B.  
The Kinetic Theory of Gases. (Mc Graw Hill. New York). p. 15,  
2da ed. 1934.
3. Parker, G.W.  
Am.J. Phys. Vol. 45, No.5, 1977.
4. Sears, F.W.  
Introducción a la Termodinámica, Teoría Cinética de los Gases y  
Mecánica Estadística. (Reverté, España). p. 270, ed. 1959.
5. Houghton, J.T.  
The Physics of Atmospheres. (Cambridge Univ. London). p.50, ed. 1977.
6. Yavorski, R.M. y A.A.Detlef  
Prontuario de Física. (Mir, Moscú). ed. 1983.
7. García, M.A.H. y J.L.Gondar  
Revista Cubana de Física, Vol.5. No.1, 1985.
8. Alonso, R. y M.A.H.García  
El solapamiento Molecular y la Mezcla de Gases. Revista Cubana de  
Física (aceptado para publicar).
9. Present. R. D. Kinetic Theory of Gases. (Mc Graw Hill, N.Y.) p. 27,  
ed. 1958.
10. Frish, S. y A.Timoreva  
Curso de Física General. Vol. 1. (Mir, Moscú). p. 228, ed. 1981.
11. Kikoin, I. y A. Kikoin  
Física Molecular. (Mir, Moscú). p. 91, ed. 1979.
12. Goody, R.M. y J.C.E.Walker  
Las atmósferas. (Edic. Omega, España). p. 131, ed. 1975.
13. Stoletov, V.N.  
El maestro, la ciencia moderna y los métodos de enseñanza. (Edit.  
de Libros para la Educación. La Habana) ed. 1977.
14. Fulcher, L.P., R.F.Davis y D.A.Rowe  
Am.J. Phys. 44, 956, 1976.
15. Levich, B.G.  
Física Teórica. Vol.2 (Reverté, España) p. 168, ed. 1976.
16. Franke, H.  
Diccionario de Física. (Edit. Labor, España). p. 1510, ed. 1967.
17. Brush, S.G.  
Am. Sci. 49, 202 (1961).