

Teoria cinetica del trasporto nei gas

L. P.

16 Novembre 2007

In queste note, cerco di riassumere la teoria cinetica elementare del trasporto nei gas, dovuta a Clausius, Maxwell, Kelvin, ecc. In questa teoria, si suppone che il gas sia costituito da punti materiali dotati di massa m , interagenti fra loro su distanze molto più piccole della distanza tipica fra particella e particella. In questa situazione, l'interazione fra particelle ha un effetto importante sulla *dinamica* del sistema, mentre risultano trascurabili i suoi effetti sulle proprietà *statiche*, come l'energia interna, il calore specifico, l'equazione di stato, ecc. Giustificare questa approssimazione ci porterebbe troppo lontano. Tuttavia essa permette di valutare con metodi elementari alcune delle proprietà dinamiche fondamentali, come la viscosità, la conduttività termica e la diffusione, di un gas considerato perfetto.

1. Sezione d'urto

Consideriamo n moli di gas perfetto contenute in un recipiente di volume V . Il gas è costituito da $N = nN_A$ particelle di massa m , dove N_A è il numero di Avogadro. Rappresenteremo le interazioni fra le particelle come degli urti elastici, di durata brevissima: fra un urto e l'altro, le particelle si muovono di moto rettilineo uniforme. In questo modo possiamo trascurare, nella valutazione dell'energia interna, l'energia potenziale d'interazione fra le particelle. In questa situazione, le proprietà dell'interazione fra le particelle possono essere riassunte da un unico parametro σ , che ha le dimensioni di un'area: la **sezione d'urto**.

La sezione d'urto misura la probabilità che una particella incidente in direzione di un'altra particella subisca effettivamente un urto. Supponiamo che le particelle siano costituite da sfere rigide ed elastiche di raggio a . Supponiamo che una tale sfera sia posta nell'origine delle coordinate. Consideriamo adesso un'altra particella, posta nel punto di coordinate (x, y, z) , dove $x \ll -a$, e animata dalla velocità $\mathbf{v} = (v_x, 0, 0)$, con $v_x > 0$. Sotto quali condizioni questa particella andrà ad urtare la prima particella? Perché ciò avvenga è necessario (e sufficiente) che la retta che la particella percorrerebbe in assenza di urti passi a una distanza minore di $2a$ dal centro della prima particella, cioè dall'origine. Questo avviene se

$$y^2 + z^2 < 4a^2.$$

Quindi l'urto avviene se la posizione iniziale si trova entro un cerchio di area $4\pi a^2$ nel piano normale alla velocità della particella stessa. Questa area è la sezione d'urto per il sistema che stiamo considerando (sfere rigide di raggio a).

Per definire la sezione d'urto nel caso generale, consideriamo il problema della diffusione da un centro di forza. Supponiamo di avere un campo di forze conservativo, con un potenziale centrale. Scegliamo di porre l'origine O nel centro del potenziale. Consideriamo che cosa succede a una particella di massa m che è inizialmente animata da una velocità \mathbf{v} parallela all'asse x e che si dirige verso il centro del potenziale. Se la particella entra nel raggio d'azione del potenziale (cioè nella regione in cui il potenziale non è costante, e quindi la forza ad esso associata è diversa da zero), essa verrà deviata, e dopo un certo tempo si allontanerà dall'origine, essendo animata da una velocità costante \mathbf{w} . Per quantificare questo processo, consideriamo un piano normale all'asse x , posto molto lontano dell'origine nella regione degli x negativi. Immaginiamo che, nell'unità di tempo, un certo numero di particelle attraversino questo piano da sinistra verso destra, distribuite uniformemente (in modo che il numero di particelle che nell'unità di tempo passano per una regione di area A posta su questo piano sia proporzionale ad A). Possiamo così definire il **flusso incidente** I^{in} di particelle come il numero di particelle che passano per una regione di area unitaria nell'unità di tempo. Questa quantità ha le dimensioni $[L^{-2}T^{-1}]$.

Consideriamo adesso una superficie sferica Σ , centrata in O e di raggio R molto grande. Una particella deviata attraverserà questa superficie dall'interno verso l'esterno, con una velocità \mathbf{w} approssimativamente normale all'elemento di superficie considerato. (Le particelle non deviate manterranno la velocità iniziale \mathbf{v} , parallela all'asse x .) Consideriamo quindi un elemento di superficie $d\Sigma$ e indichiamo con $R^2 d\Omega$ la sua area. Quindi $d\Omega$ è l'**elemento di angolo solido** definito dalla direzione della velocità \mathbf{w} della particella deviata. Se identifichiamo la direzione normale a $d\Sigma$ mediante le coordinate polari (θ, ϕ) (definite rispetto alla direzione x del flusso incidente), allora si ha

$$d\Omega = d\theta \sin\theta d\phi. \quad (1)$$

Possiamo allora valutare il flusso $dI^{\text{out}}(\theta, \phi)$ delle particelle uscenti dall'elemento di superficie $d\Sigma$, cioè il numero di particelle per unità di tempo che attraversano l'elemento di superficie $d\Sigma$, con velocità ad esso normale. Questa quantità ha le dimensioni $[T^{-1}]$. Quindi il rapporto $d\sigma = dI^{\text{out}}/I^{\text{in}}$ ha le dimensioni di una superficie: esso è chiamato **sezione d'urto differenziale** nella direzione definita dagli angoli (θ, ϕ) . Se integriamo $d\sigma$ su tutta la superficie della sfera di raggio R , escludendo la direzione $(\theta = 0)$, che corrisponde alle particelle non deviate, otteniamo la **sezione d'urto totale** $\sigma = \int_{\theta>0} d\sigma$.

Notiamo che in meccanica classica la sezione d'urto totale, nel caso di forze centrali, ha la semplice espressione πa^2 , dove a è la portata della forza, cioè la distanza massima in cui la forza non si annulla. Definiamo in effetti il **parametro d'urto** b come la distanza fra la traiettoria rettilinea che la particella incidente percorrerebbe in assenza di forze e il centro delle forze. Allora tutte le particelle incidenti il cui parametro d'ordine è inferiore ad a saranno deviate dalle forze. Ma è facile vedere che esse

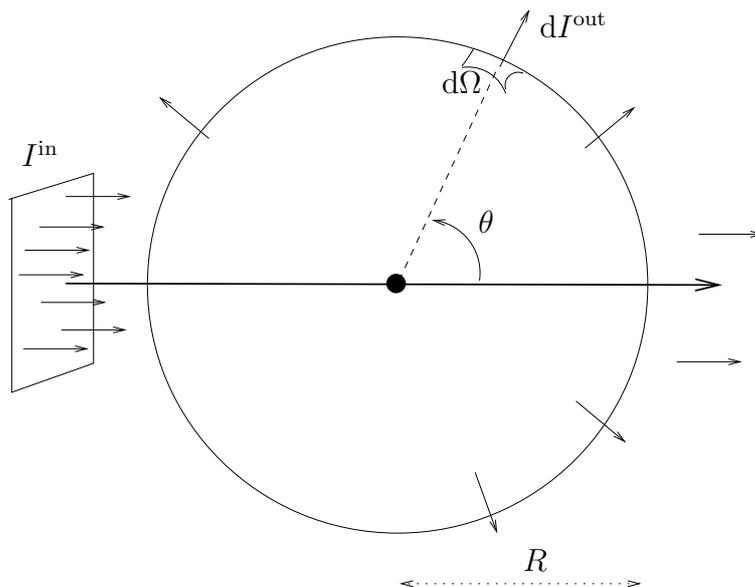


Figura 1. Sezione d'urto differenziale. Il flusso dI^{out} di particelle per unità di tempo che attraversano normalmente l'elemento di superficie $d\Sigma$ che sottende l'angolo solido $d\Omega = d\Sigma/R^2$ è pari a $I^{\text{in}} d\sigma$.

corrispondono a quelle la cui traiettoria passa per un cerchio di raggio a nel piano $x = \text{const.}$ che avevamo considerato più sopra. D'altra parte nel caso quantistico, se le forze decrescono abbastanza rapidamente con la distanza, c'è una probabilità finita che una particella passi attraverso il campo di forze senza essere deviata (questa è una manifestazione dell'“effetto tunnel”). In generale ci aspettiamo che le sezioni d'urto debbano essere valutate nell'ambito della teoria quantistica. Tuttavia, una volta che gli effetti quantistici sono riassunti dalla sezione d'urto σ , possiamo applicare la meccanica classica per studiare gli effetti degli urti.

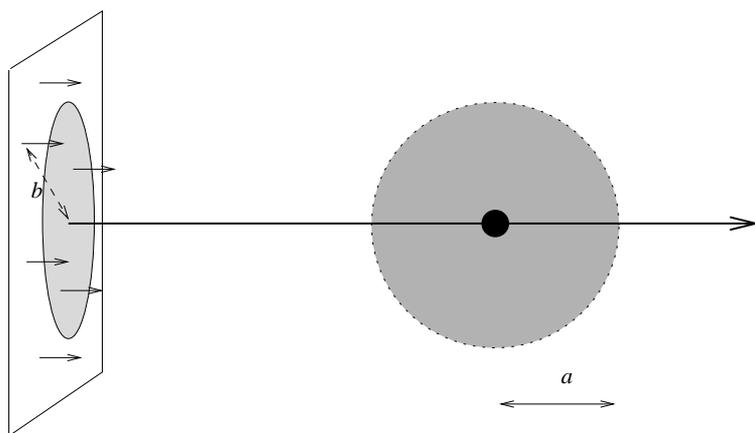


Figura 2. Parametro d'urto b e portata a delle forze. Le particelle entreranno entro la sfera di raggio a dove agiscono le forze se il loro parametro d'urto b non è superiore ad a .

2. Cammino libero medio

Consideriamo adesso una particella dotata di una velocità \mathbf{v} che si trovi in una regione di spazio in cui sono disposti dei centri di forze caratterizzati dalla sezione d'urto σ . Supporremo che i centri di forze siano distribuiti casualmente, con una densità media di n particelle per unità di volume. Vogliamo valutare il **libero cammino medio**, cioè la lunghezza del tratto rettilineo che la particella percorre fra due urti. Supponiamo che gli urti siano elastici, così che la velocità v si conserva in modulo, e che la direzione della particella dopo l'urto sia aleatoria. Supporremo inoltre che la densità dei centri di forze sia abbastanza piccola, in modo che la distanza tipica fra l'uno e l'altro di essi sia molto più grande della portata delle forze stesse. In queste condizioni, possiamo valutare il numero di urti $\Delta\mathcal{N}$ che la particella subisce in un intervallo di tempo di durata Δt calcolando semplicemente il numero di centri di forza che vengono a trovarsi in un cilindro di sezione σ pari alla sezione d'urto fra particella e centri di forza, e di lunghezza pari alla lunghezza $v \Delta t$ percorsa dalla particella durante questo intervallo:

$$\Delta\mathcal{N} = n\sigma v \Delta t. \quad (2)$$

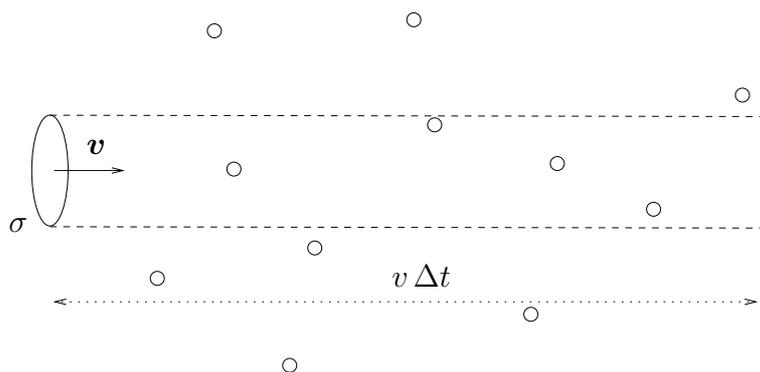


Figura 3. Urti fra una particella dotata di velocità \mathbf{v} e dei centri di forze immobili. Il numero di urti può essere stimato valutando il numero di centri di forza che si trovano all'interno di un cilindro di sezione pari alla sezione d'urto σ e di lunghezza pari alla lunghezza $v \Delta t$ della traiettoria della particella.

È vero che la direzione della velocità \mathbf{v} della particella cambia ad ogni urto, ma, poiché la distribuzione dei centri di forza è isotropa, ci aspettiamo di trovare tanti centri di forza nella nuova direzione che nella direzione precedente, per cui possiamo applicare la semplice stima riportata nella (2).

Il tempo medio τ che intercorre fra un urto e l'altro è quindi dato da

$$\tau = \frac{\Delta t}{\Delta\mathcal{N}} = \frac{1}{n\sigma v}. \quad (3)$$

Durante questo tempo la particella percorre, in media, un tratto di lunghezza pari a

$$\ell = v\tau = \frac{1}{n\sigma}. \quad (4)$$

Questo è dunque il cammino libero medio di una particella che si muove fra centri di forze immobili, distribuiti con una densità pari a n . Evidentemente, nel caso di una particella in un gas, i centri di forza, (cioè le altre particelle) non sono immobili, ma hanno velocità distribuite secondo la distribuzione di Maxwell. Anche la particella “incidente”, quella su cui fissiamo l’attenzione, ha una velocità distribuita allo stesso modo. Ora, mentre la v che appare nella (4) è la media \bar{v} del modulo della velocità di una particella del gas, la v che compare nella stima (3) di τ è il valor medio \bar{v}_r del modulo della velocità *relativa* fra particelle del gas. Quindi, in questo caso, il cammino libero medio ha un valore che differisce da quello riportato nella (4) solo per un coefficiente numerico, pari al rapporto \bar{v}/\bar{v}_r . È possibile valutare questo rapporto mediante la distribuzione di Maxwell, e si ottiene

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\sigma}. \quad (5)$$

Per i gas in “condizioni standard” di temperatura e di pressione (0 °C e 1 atmosfera), la densità n è data dal rapporto fra il numero di Avogadro $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ e il “volume molare standard”, pari a 22.4 l, cioè a $22.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Otteniamo così $n = 0.269 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$. Poiché le dimensioni atomiche sono dell’ordine di 10^{-10} m , le sezioni d’urto saranno dell’ordine di $\pi \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. Otteniamo così dei cammini liberi medi dell’ordine di

$$\ell \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{0.269 \cdot 10^{26} \cdot \pi \cdot 10^{-20}} \simeq 0.84 \cdot 10^{-6} \text{ m}. \quad (6)$$

D’altra parte, le distanze tipiche fra particelle sono dell’ordine di $1/\sqrt[3]{n} \simeq 7 \cdot 10^{-8} \text{ m}$, che è quindi molto più grande dei diametri molecolari. Questo fa sì che la valutazione riportata prima di ℓ sia valida. Notiamo che il cammino libero medio è molto più grande delle distanze molecolari tipiche: questo è dovuto alla piccolezza della portata delle interazioni molecolari.

3. Equazione del trasporto

Consideriamo adesso una proprietà a_i associata alla singola particella. Essa può essere, per esempio, la quantità di moto \mathbf{p}_i , l’energia cinetica $\frac{1}{2}mv_i^2$, ecc. Indichiamo con $A(\mathbf{r})$ la densità locale di a_i , valutata per le particelle che si trovano in una regione piccola ma macroscopica Ω di volume $|\Omega|$ attorno al punto di raggio vettore \mathbf{r} . Si ha quindi, per definizione,

$$A(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\Omega|} \sum_{\mathbf{r}_i \in \Omega} a_i, \quad (7)$$

dove la somma è estesa a tutte le particelle che, all’istante considerato, si trovano in Ω .

Ci proponiamo di valutare come cambia $A(\mathbf{r})$ nel tempo, nel caso in cui il gas è in uno stato non uniforme, cioè quando $A(\mathbf{r})$ non è costante in \mathbf{r} .

Per ottenere questo risultato, faremo le seguenti ipotesi:

1. Le particelle del gas si muovono liberamente fra un urto e l’altro, trasportando con sé il loro valore di a_i ;

2. In corrispondenza di un urto, le particelle assumono un nuovo valore di a_i , che è uguale in media al valor medio locale per particella \bar{a} relativo al punto in cui si trovano. Il valore medio per particella \bar{a} è uguale alla densità locale di a , $A(\mathbf{r})$, divisa per la densità numerica locale $n(\mathbf{r})$, che assumiamo costante e uguale a n :

$$\bar{a}(\mathbf{r}) = \frac{A(\mathbf{r})}{n}.$$

3. Fra un urto e l'altro, le particelle percorrono in media un tragitto di lunghezza pari al cammino libero medio ℓ .

Per fissare le idee, supponiamo che $A(\mathbf{r})$ dipenda solo da x , e consideriamo un elemento di superficie \mathcal{S} , di area S , normale all'asse x e posto in corrispondenza del punto di coordinate $(x_0, 0, 0)$. Vogliamo valutare la quantità di a che viene trasportata dalle particelle attraverso questa superficie nell'unità di tempo.

Consideriamo una particella che attraversi la superficie a un dato istante a una velocità \mathbf{v} . Essa avrà subito l'ultimo urto, in media, a una distanza ℓ dalla superficie, e la sua coordinata x , in occasione dell'ultimo urto, sarà stata di $x_0 - \ell \cos \theta$, dove θ è l'angolo che la velocità \mathbf{v} forma con l'asse x , ed è dato da $\cos \theta = v_x/v$. Quindi il valor medio di a per questa particella sarà pari a

$$\bar{a}(x_0 - \ell v_x/v) = \frac{1}{n} A(x_0 - \ell v_x/v).$$

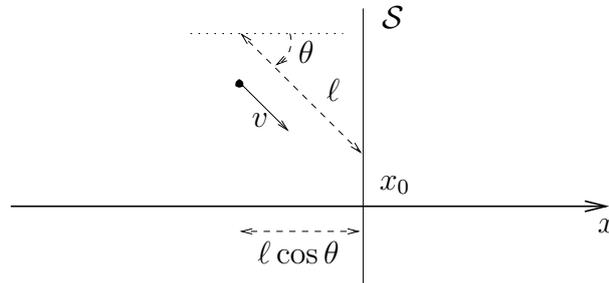


Figura 4. Trasporto attraverso una superficie \mathcal{S} . La particella animata da una velocità \mathbf{v} che sta per attraversare la superficie ha subito l'ultimo urto (in media) a una distanza ℓ . Se θ è l'angolo che \mathbf{v} forma con l'asse x , la coordinata x all'istante dell'ultimo urto valeva $x_0 - \ell \cos \theta$.

Il numero di particelle dotate di questa velocità che passano per la superficie nell'unità di tempo sarà pari a $S n v_x = S n v \cos \theta$, dove n è la densità di particelle. Quindi la quantità ΔA di a che passa per la superficie \mathcal{S} in un intervallo temporale di durata Δt è data da

$$\begin{aligned} \Delta A &= \Delta t S \int d\mathbf{v} f(\mathbf{v}) n v_x \frac{1}{n} A(x_0 - \ell v_x/v) \\ &\simeq \Delta t S \int d\mathbf{v} f(\mathbf{v}) v_x \left[A(x_0) - \frac{dA}{dx} \ell \frac{v_x}{v} \right], \end{aligned} \quad (8)$$

dove $f(\mathbf{v})$ è la distribuzione di Maxwell:

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2k_B T)}. \quad (9)$$

L'integrale del primo termine si annulla, mentre l'integrale del secondo termine può essere convenientemente calcolato tenendo presente che, se il modulo v della velocità è fissato,

$$\overline{v_x^2} = \frac{v^2}{3}.$$

D'altra parte,

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int d\mathbf{v} f(\mathbf{v}) |\mathbf{v}| \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty 4\pi v^2 dv e^{-mv^2/(2k_B T)} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Otteniamo così

$$\frac{\Delta A}{\Delta t} = -\frac{1}{3} S \ell \bar{v} \frac{dA}{dx}. \quad (10)$$

Possiamo interpretare questa equazione definendo il **flusso** J_A di A come la quantità di A che passa attraverso l'unità di superficie per unità di tempo. Abbiamo così

$$J_A = \frac{1}{S} \frac{\Delta A}{\Delta t} = -\mu \frac{dA}{dx}, \quad (11)$$

dove il **coefficiente di trasporto** μ è pari a

$$\mu = \frac{1}{3} \ell \bar{v}. \quad (12)$$

4. Viscosità

Una prima applicazione di questo risultato si ha quando a è una componente della quantità di moto. Indichiamo con $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ la densità locale di quantità di moto del gas attorno al punto \mathbf{r} . Poiché la densità di massa è data da nm , dove n è il numero medio di particelle per unità di volume (che supporremo costante e uniforme), \mathbf{P} è proporzionale alla velocità media per particella, valutata attorno al punto \mathbf{r} :

$$\mathbf{P} = nm \mathbf{V}. \quad (13)$$

Supponiamo adesso che \mathbf{V} dipenda da \mathbf{r} : più in particolare, supponiamo che una componente, p.es., la componente y di \mathbf{V} , dipenda dalla coordinata x , ma non da y e da z . (Il caso in cui una determinata componente di \mathbf{V} dipende dalla *stessa* componente di \mathbf{r} è incompatibile con l'ipotesi appena fatta che n sia costante e uniforme.) Si ha allora

$$\frac{dP_y}{dx} = nm \frac{dV_y}{dx}.$$

Sostituendo questa relazione nella (10) vediamo che attraverso l'elemento di superficie \mathcal{S} passerà un flusso di quantità di moto proporzionale a dV_y/dx . Questo flusso può essere interpretato come effetto di una forza \mathbf{F} , diretta lungo l'asse y , applicata alla superficie \mathcal{S} , e di valore pari a $\Delta P_y/\Delta t$. Otteniamo così

$$F_y = -\mu S nm \frac{dV_y}{dx}, \quad (14)$$

dove μ è dato dalla (12). Questa relazione viene di solito espressa in termini del **coefficiente di viscosità** η :

$$F_y = -\eta S \frac{dV_y}{dx}. \quad (15)$$

Otteniamo così l'espressione di η :

$$\eta = \frac{1}{3} n m \ell \bar{v} = \frac{\sqrt{8 m k_B T}}{3 \sigma}. \quad (16)$$

È notevole che η non dipenda dalla densità n nelle ipotesi fatte: questo è dovuto al fatto che il coefficiente n che moltiplica V nell'espressione di P si semplifica con la dipendenza di ℓ da n . Questo sorprendente risultato venne verificato sperimentalmente da Maxwell.

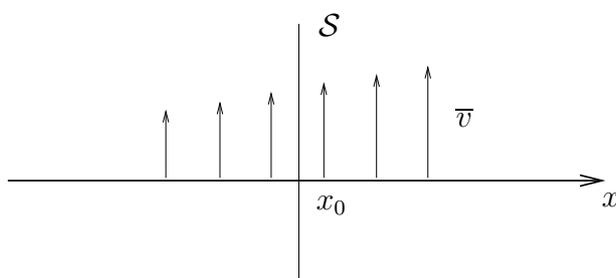


Figura 5. Gradiente di velocità. Poiché la componente y della velocità media \bar{v} aumenta all'aumentare di x , le particelle che attraversano la superficie \mathcal{S} da sinistra a destra avranno in media velocità inferiori a quelle che la attraversano da destra a sinistra. Quindi attraverso \mathcal{S} si esercita una forza che tende a far avvicinare le velocità dalle due parti.

5. Conduttività termica

Una seconda applicazione importante si ha quando a è l'energia cinetica. Indichiamo con \mathcal{E} la densità locale di energia cinetica, e con K l'energia cinetica media locale per particella, legata ad \mathcal{E} dalla relazione

$$\mathcal{E} = nK. \quad (17)$$

D'altra parte, K può essere interpretata in termini della temperatura locale, mediante la relazione

$$K = \frac{C_V}{N_A} T, \quad (18)$$

dove C_V è il calore specifico molare del gas a volume costante, e N_A è il numero di Avogadro. Applicando a queste relazioni l'espressione (10) dell'equazione del trasporto, otteniamo il flusso di energia che passa attraverso l'elemento di superficie \mathcal{S} nell'unità di tempo:

$$J_{\mathcal{E}} = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (19)$$

dove abbiamo introdotto il **coefficiente di conduzione termica** κ . Otteniamo così

$$\kappa = \frac{1}{3}n\ell\bar{v}\frac{C_V}{N_A} = \frac{C_V}{3N_A\sigma}\sqrt{\frac{8k_B T}{m}}. \quad (20)$$

Confrontando questo risultato con la (16) otteniamo la seguente relazione:

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{C_V}{N_A m}, \quad (21)$$

in altri termini, che il rapporto fra κ ed η è uguale al calore specifico *per unità di massa* del gas considerato. Sperimentalmente, si osserva che il rapporto fra κ/η e $C_V/N_A m$ non è uguale a 1, né è indipendente dalla natura del gas considerato, ma è tuttavia dell'ordine di 1, come riportato in tabella 1. In effetti, se consideriamo che le velocità delle particelle non sono uguali, ma sono distribuite secondo la distribuzione di Maxwell, è possibile rendersi conto che le molecole più veloci (che attraversano più velocemente un dato elemento di superficie) possiederanno una maggiore quantità di energia cinetica, ma sostanzialmente lo stesso valor medio della componente y della quantità di moto, dato che componenti ortogonali della velocità sono fra loro indipendenti. Quindi ci aspettiamo che il rapporto κ/η sia più elevato di quello ottenuto con questi argomenti semplici: ed è quello che si osserva.

Sostanza	P. mol.	κ	η	$\kappa N_A m / \eta$	C_V	$\kappa N_A m / (\eta C_V)$
Idrogeno	2	0,168	$8,42 \cdot 10^{-6}$	40,0	21,0	1,90
Ossigeno	32	0,0242	$1,91 \cdot 10^{-5}$	40,6	21,0	1,93
Azoto	28	0,0240	$1,66 \cdot 10^{-5}$	40,6	20,0	2,03
Aria	28,95	0,0239	$1,70 \cdot 10^{-5}$	40,9	20,0	2,04
Elio	4	0,143	$1,86 \cdot 10^{-5}$	30,6	12,0	2,55
Neon	20,2	0,0459	$2,97 \cdot 10^{-5}$	31,2	12,0	2,60

Tabella 1. Coefficienti di conduzione termica e di viscosità per diversi gas, a 0° C e alla pressione atmosferica standard (1.013 bar). Tutte le quantità sono espresse in unità MKS: κ in W/m K; η in kg/m s; C_V in J/mol K. I dati sono estratti dalla seguente URL: <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp>. Notare che in questo sito i dati di η sono espressi in Poise: 1 Poise = 0.1 kg/m s.

6. Diffusione

Supponiamo adesso che il gas considerato sia in effetti una miscela di due gas, il gas 1 di massa m_1 e il gas 2 di massa m_2 . In una situazione in cui la percentuale di particelle del gas 1 cambia con la posizione, per esempio diminuisce all'aumentare della coordinata x , ci saranno più particelle 1 che si sposteranno da sinistra a destra di quante se ne sposteranno da destra a sinistra. Quindi ci sarà una corrente netta di particelle 1 che tenderà a renderne uguale la percentuale nel campione di gas considerato. Questo fenomeno è detto **diffusione**. Per trovarne la legge, applichiamo ancora l'equazione del trasporto (10), ponendo al posto di a la densità locale n_1 di particelle di tipo 1.

Supporremo inoltre che la densità totale $n = n_1 + n_2$ sia costante. Come al solito, supponiamo che queste quantità varino con x , ma siano indipendenti da y e z . Otteniamo così

$$\frac{dn_1}{dx} + \frac{dn_2}{dx} = \frac{dn}{dx} = 0, \quad (22)$$

poiché $n = \text{const}$.

Nell'applicare la (10) occorre tenere presente che la velocità media \bar{v} dipende dal tipo di particella che si considera, e che la sezione d'urto σ dipende anche dalla natura delle due particelle che si urtano. Quindi il coefficiente μ avrà un valore differente per le particelle 1 e 2. Otteniamo così, p.es.,

$$\frac{\Delta n_1}{\Delta t} = J_1 S = -\mu_1 S \frac{dn_1}{dx}, \quad (23)$$

e un'analogha equazione per n_2 . Tuttavia, dato che in generale $\mu_1 \neq \mu_2$, la condizione (22) non sarà conservata dalla soluzione di questa equazione. Avremo infatti

$$J = J_1 + J_2 = -(\mu_1 - \mu_2) \frac{dn_1}{dx}, \quad (24)$$

dove abbiamo applicato l'equazione del trasporto a entrambi i tipi di particelle, e sfruttato la (22). Questo flusso produrrebbe una variazione di pressione nel gas. Per equilibrare questa variazione di pressione, si forma un flusso totale di particelle d'intensità pari a $-J$. Quindi il flusso totale di particelle di tipo 1 è dato da

$$J_1 = -\mu_1 \frac{dn_1}{dx} - \frac{n_1}{n} J = -\left(\frac{n_2}{n} \mu_1 + \frac{n_1}{n} \mu_2\right) \frac{dn_1}{dx} = -D \frac{dn_1}{dx}, \quad (25)$$

dove la **costante di diffusione** D viene a dipendere dalla composizione locale del gas:

$$D = \frac{n_2}{n} \mu_1 + \frac{n_1}{n} \mu_2. \quad (26)$$

Ci restano da valutare i coefficienti cinetici μ_1 e μ_2 . Possiamo ancora esprimere μ_i ($i = 1, 2$) mediante la

$$\mu_i = \frac{1}{3} \ell_i \bar{v}_i, \quad (27)$$

dove

$$\bar{v}_i = \sqrt{\frac{8k_B T}{m_i}}. \quad (28)$$

Per valutare il libero cammino medio ℓ_i , teniamo presente che si avrà una sezione d'urto σ_{11} per gli urti fra particelle di tipo 1, una sezione σ_{22} per quelle fra tipo 2, e una σ_{12} per urti fra particelle di tipo diverso. Valutiamo adesso il numero medio di urti subiti da una particella di tipo 1 nell'unità di tempo: essa incontrerà una particella di tipo 1 con probabilità n_1/n , e una di tipo 2 con probabilità n_2/n . Si avrà quindi

$$Z_1 = \bar{v}_1 n \left(\frac{n_1}{n} \sigma_{11} + \frac{n_2}{n} \sigma_{12} \right). \quad (29)$$

Quindi

$$\ell_1 = \frac{1}{Z_1} \bar{v}_1 = [n_1 \sigma_{11} + n_2 \sigma_{12}]^{-1}. \quad (30)$$

Questa quantità dipende debolmente dalla composizione locale del gas, perché di solito le σ non dipendono molto dalla natura del gas. In effetti un argomento più raffinato dovrebbe tener conto del fatto che la velocità relativa fra le particelle in un urto 11 è differente da quella che si ha in urto 12.